



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



03753163

***PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS
FLEXÍVEIS DE POLIURETANO RECICLADO.***

**Relatório final de estágio realizado no Grupo de Estudos em Materiais
Poliméricos (POLIMAT)**

Acadêmica: Juliane Cordova da Rosa Reichert

Orientadora: Dr^a. Susana Cristina Domenech

Florianópolis, fevereiro de 2004.

202054

Ao meu marido Walter,
e minha mãe Ozelma,
muito obrigada por todo o amor,
carinho, apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Durante a realização deste trabalho muitas pessoas me ajudaram, em especial gostaria de agradecer:

A Deus, por estar comigo durante toda esta caminhada.

Obrigada aos meus pais Jairo e Ozelma e aos meus irmãos Cassiano e Felipe, que sempre me incentivaram, aconselharam e apoiaram durante todos os momentos da minha vida.

Agradeço ao meu marido Walter pela compreensão, dedicação, amor, apoio e incentivo que sempre me ajudaram muito.

A tia Rose, tia Bia e tia Vone por todo o apoio e incentivo.

Ao Professor Valdir Soldi pela oportunidade, disposição e informações prestadas.

Ao Professor Eduardo Pinheiro pelas dicas prestadas durante este trabalho.

A Marly Soldi pela atenção e amizade.

A Susana Domenech pela orientação, incentivo, apoio e amizade sempre presentes no decorrer deste trabalho.

A todos os colegas do Polimat que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A todos os colegas e amigos de caminhada.

SUMÁRIO

	Pág.
I. Índice de Figuras.....	iii
II. Índice de Tabelas.....	v
III. Resumo.....	vi
1. Introdução.....	01
1.1. Histórico.....	01
1.2. Poliuretano.....	01
1.2.1. Classificação e aplicações.....	03
1.2.1.1. Uso dos poliuretanos na indústria do calçado.....	05
1.2.1.2. Os calçados de segurança.....	06
1.2.2. Fabricação de espumas de poliuretano flexíveis.....	07
1.2.2.1. Polioli.....	08
1.2.2.2. Isocianato.....	08
1.2.2.3. Aditivos.....	09
1.2.2.4. Máquinas utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano na indústria do calçado.....	10
1.2.3. Caracterização dos poliuretanos.....	11
1.2.4. Reciclagem de Poliuretanos.....	11
1.2.4.1. Tipos de reciclagem.....	12
1.3. Justificativas.....	13
1.4. Objetivos.....	13
2. Materiais e métodos.....	14
2.1. Reagentes e soluções.....	14
2.1.1. Polioli.....	14
2.1.2. Isocianato.....	14
2.1.3. Aditivos.....	14
2.1.4. Desmoldante.....	14
2.2. Métodos.....	14
2.2.1. Preparação das amostras.....	14
2.2.2. Caracterização dos reagentes.....	16
2.2.2.1. Espectroscopia no infravermelho.....	16
2.2.2.2. Determinação do teor de umidade.....	16

2.2.2.3. Testes de reatividade para formação da espuma de poliuretano....	16
2.2.3. Caracterização das espumas de poliuretano reciclado.....	17
2.2.3.1. Densidade.....	17
2.2.3.2. Dureza Shore.....	17
2.2.3.3. Ensaio de Abrasão.....	17
2.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	17
2.2.3.5. Ensaio de tensão vs deformação.....	17
2.2.3.6. Testes de resistência ao rasgamento.....	18
2.2.3.7. Ensaio de histerese mecânica.....	19
3. Resultados e Discussão.....	20
3.1. Caracterização dos reagentes.....	20
3.1.1. Espectroscopia no infravermelho.....	20
3.1.2. Determinação do teor de umidade.....	22
3.1.3. Testes de reatividade para formação da espuma de poliuretano.....	22
3.2. Caracterização das espumas de poliuretano reciclado.....	23
3.2.1. Densidade aparente.....	23
3.2.2. Dureza Shore.....	24
3.2.3. Ensaio de Abrasão.....	24
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	26
3.2.5. Ensaio de tensão vs deformação.....	28
3.2.6. Testes de resistência ao rasgamento.....	30
3.2.7. Ensaio de histerese mecânica.....	31
4. Conclusões.....	32
5. Referências Bibliográficas.....	34
6. Anexos.....	36

I. Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1. Demanda mundial de poliuretano por região no ano de 2000.....	01
Figura 2. Fórmula estrutural geral do poliuretano.....	01
Figura 3. Reação principal de formação do poliuretano.....	02
Figura 4. Estrutura dos poliuretanos consistindo de segmentos rígidos e flexíveis.....	03
Figura 5. Materiais empregados em solados de calçados.....	06
Figura 6. Componentes básicos de um calçado de segurança.....	07
Figura 7. Reação de formação de poliuretano tridimensional.	07
Figura 8. Reação de pré-polimerização utilizando o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia.	09
Figura 9. Esquema de polimerização utilizando o 1,4-butanodiol como agente de reticulação.....	09
Figura 10. Máquina de derrame.....	10
Figura 11. Etapas da reciclagem de solados por moagem e vazamento.....	12
Figura 12. Fórmula estrutural do isocianato.....	14
Figura 13. Esquema de preparação de espuma de poliuretano flexível pelo método de mistura mecânica (em escala laboratorial).....	14
Figura 14. Molde de alumínio.....	15
Figura 15. Esquema de preparação de espumas de poliuretano flexíveis recicladas pelo método de mistura mecânica (em escala laboratorial).....	15
Figura 16. Curva genérica de Tensão de resistência (N/mm^2) vs Deformação (mm)...	18
Figura 17. Corpo-de-prova utilizado para o ensaio de Resistência ao Rasgamento.....	19
Figura 18. Curva de Tensão de Resistência (N/mm^2) vs Deformação Específica (%) (representação esquemática para uma amostra de poliuretano).....	19
Figura 19. Espectro no infravermelho de 4,4'-difenil metano diisocianato.....	20
Figura 20. Espectro no infravermelho do polioli (poliéster).....	21
Figura 21. Espectro de infravermelho do aditivo.....	22
Figura 22. Densidade em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm.....	23
Figura 23. Dureza Shore A em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm..	24
Figura 24. Resistência à abrasão em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm....	24

- Figura 25.** Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de sistemas de poliuretano contendo: A) 0%_{p/p}; B) 5%_{p/p}; C) 10%_{p/p}; D) 15%_{p/p}; E) 20%_{p/p} de pó de poliuretano (granulometria: 0,297 mm)..... 26
- Figura 26.** Morfologia da seção transversal de sistemas de poliuretano reciclado contendo 20%_{p/p} de pó de poliuretano de granulometrias: A e A') 0,297 mm; B e B') 0,84 mm; C e C') 1,68 mm..... 27
- Figura 27.** Tensão máxima de resistência e deformação específica na ruptura em função de: A) Concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema (granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema (concentração: 20 %_{p/p})..... 28
- Figura 28.** Módulo de elasticidade em função de: A) Concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema na concentração de 20 %_{p/p}..... 29
- Figura 29.** Resistência ao rasgamento dos sistemas de poliuretano em função de: A) concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema na concentração de 20 %_{p/p}..... 30
- Figura 30.** Histerese mecânica (%) e tensão a 50% de elongação (N/mm²) para sistemas de poliuretano reciclado contendo de 0%_{p/p} a 20%_{p/p} de pó de poliuretano. Granulometria: 0,297 mm..... 31

II. Índice de Tabelas

	Pág.
Tabela I. Destino das exportações de calçados de poliuretano produzidos no Brasil de 1989 a 2002 (em US\$ milhões).....	05
Tabela II. Desenvolvimento histórico de materiais para solados.....	06
Tabela III. Comparação entre as propriedades dos materiais empregados em solados	06
Tabela IV. Tempos do teste de reatividade.....	23

III. Resumo

A reciclagem de rejeitos industriais de polímeros tem se intensificado nas últimas décadas. Uma alternativa para a viabilização da reciclagem de poliuretanos, utilizados na indústria do calçado, é através da moagem destes resíduos para injetá-los novamente na reação de fabricação do solado de calçado. Neste trabalho foram preparadas amostras de poliuretano puro e recicladas por mistura mecânica de pó de poliuretano com concentração e granulometrias diferentes analisando suas propriedades físicas e mecânicas. Nos ensaios de densidade aparente, dureza shore A e resistência à abrasão não houve uma variação significativa comparando o material reciclado do não reciclado, já nos ensaios de tensão vs deformação, resistência ao rasgamento e histerese mecânica ocorreu uma variação significativa principalmente nas amostras com granulometrias diferentes, o que foi observado também nas análises morfológicas das mesmas.

1. Introdução

1.1. Histórico

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos (PU) começou na Alemanha no final da década de 1930, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de poliuretano tiveram a sua origem em 1940, na Alemanha e Inglaterra. Na década de 1950 registrou-se o grande desenvolvimento comercial de poliuretanos em espumas flexíveis¹.

Nos anos de 70 foram comercializadas as espumas flexíveis produzidas com ar para aplicação como base de carpetes e em 80 surgiram as espumas produzidas com polióis poliéteres copolímeros, estireno e acrilonitrila¹.

Em 1995 o consumo mundial de espumas flexíveis de poliuretanos já atingia cerca de 4,5 milhões de toneladas, ocupando a sexta posição entre os principais polímeros comercializados. As espumas flexíveis representam o maior segmento de consumo de poliuretanos, sendo utilizadas em colchões, estofados, artigos domésticos, vestuário, indústria automotiva e calçados.¹

O mercado para poliuretano atingiu em 2000 (Figura 1) um consumo mundial da ordem de 8,5 milhões de toneladas, com previsão de 10,8 milhões de toneladas em 2004. Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado de plásticos no mundo. Os maiores consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático¹.

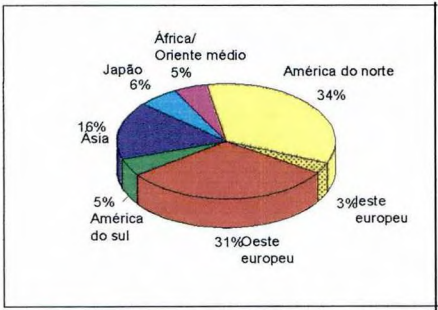


Figura 1. Demanda mundial de poliuretano por região no ano de 2000¹.

1.2. Poliuretano

Os poliuretanos foram descobertos por Otto Bayer em 1937. São definidos como polímeros que contém o grupo uretano em sua cadeia principal (Figura 2) entretanto outros grupos como éster, éteres, amida e uréia estão presentes em apreciável quantidade na cadeia polimérica².

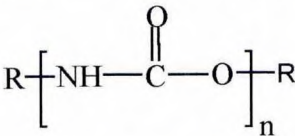


Figura 2. Fórmula estrutural geral do poliuretano².

Os poliuretanos são normalmente produzidos pela reação dois componentes básicos: o polioli (composto hidroxilado) e o isocianato. Além dessas matérias primas são normalmente usados aditivos,

constituídos de agentes de cura, extensores de cadeia, agentes de expansão, catalisadores, agentes tensoativos e cargas, entre outros².

Os diversos tipos de poliuretano são obtidos por poliadição de um diisocianato sobre um composto contendo átomos de hidrogênio móveis, como os polióis ou as aminas e ácidos. Reações de poliadição se distinguem por serem exotérmicas e ocorrerem sem a formação de subprodutos (como a água)³.



ou

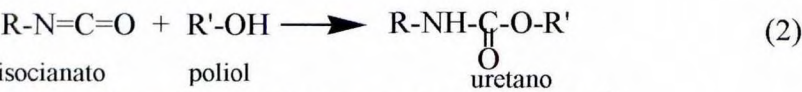


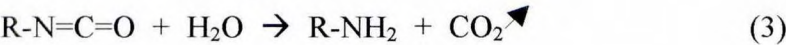
Figura 3. Reação principal de formação do uretano³.

Devido à grande reatividade dos isocianatos, estes reagem somente com o poliol (reação principal) e também com os outros componentes em reações secundárias, gerando diversos produtos³.

Algumas destas reações são:

Isocianato + doador de hidrogênio

- Isocianato + água → amina



- Isocianato + Amina → Uréia



- Isocianato + Uréia → Bi-uréia



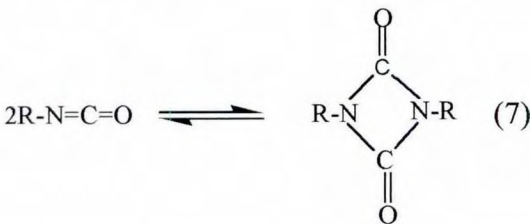
- Isocianato + uretano → Alofanato



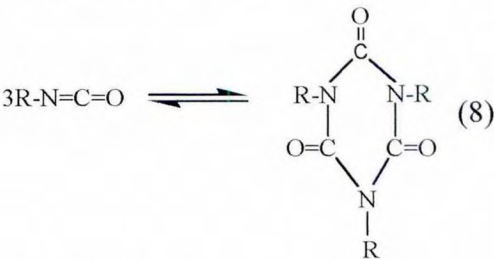
Observa-se que a reação da água com isocianatos, geradora de CO₂ é utilizada para a obtenção de poliuretanos expandidos. Reações entre moléculas de isocianato também podem ocorrer na formação de dímeros e trímeros³:

B) Isocianato + isocianato

- Dimerização



- Trimerização



Estas reações ilustram a complexidade da química dos poliuretanos³.

O grupo uretano apresenta uma estabilidade excepcional. A facilidade de formar ligações com diversas moléculas e desta forma constituir, cadeias de alta rigidez, alternadas com cadeias flexíveis, explica as propriedades dos sistemas poliuretanos, reunindo resistência e elasticidade³, como mostrada na Figura 4.

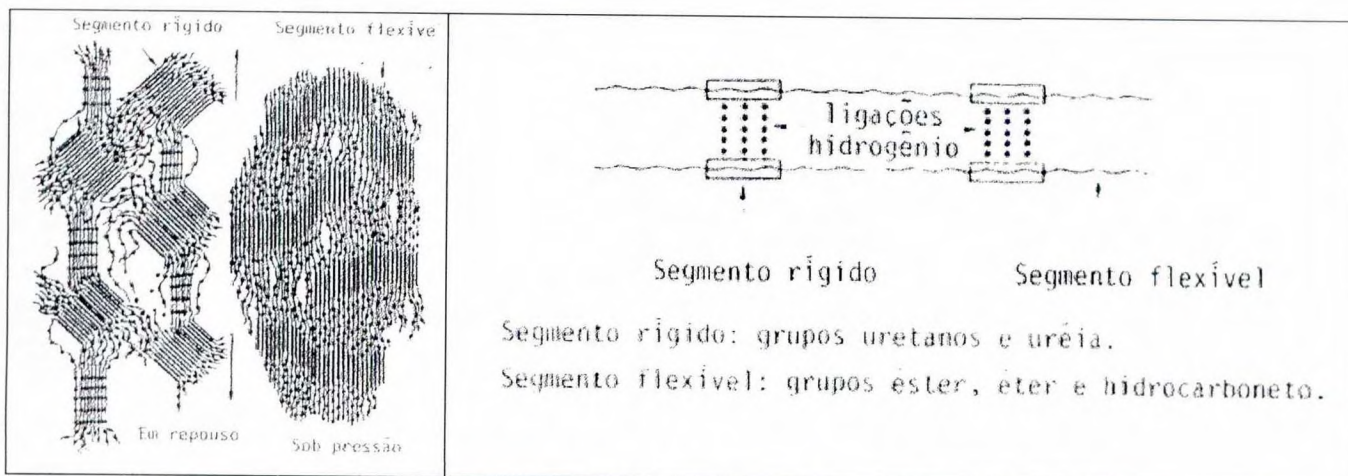


Figura 4. Estrutura dos poliuretanos consistindo de segmentos rígidos e flexíveis³.

A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes pode ser escolhida de acordo com as propriedades desejadas no produto final. Esta flexibilidade de escolha de reagentes possibilita a obtenção de ampla variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, que permite aos poliuretanos ocupar uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho¹.

1.2.1. Classificação e aplicações

Os poliuretanos podem ser formulados para a obtenção de materiais com diferentes propriedades, como termoplásticos, termorrígidos e elastômeros, com estruturas celulares ou não¹. São em geral classificados em compactos ou expandidos (espumas), flexíveis, semiflexíveis ou rígidos, tais como as espumas rígidas, espumas flexíveis, poliuretanos moldados, elastômeros de poliuretano e revestimentos, entre outros². Existem várias aplicações dependendo de sua classificação:

- **Espumas Flexíveis:** Representam o maior segmento de consumo de poliuretanos, sendo utilizadas em colchões, estofados, artigos domésticos, vestuário, fins industriais, indústria automotiva e fabricação de solados para calçados¹. Solados de calçados de segurança produzidos com poliuretanos a base de poliálcool poliéster apresentam alta flexibilidade e resistência à abrasão, permitindo a moldagem de insertos de aço durante a produção⁴.
- **Espumas em bloco moldadas flexíveis:** possuem aplicação em móveis e colchões, podendo ser produzidos por processos contínuos ou por moldagem por injeção. Cadeiras de escritório, acolchoamento de móveis, assentos e encostos de automóveis, com partes apresentando diferentes níveis de dureza (encosto de cabeça, descansa braços) são geralmente produzidas com espumas de poliuretano flexíveis^{1,2}. Espumas moldadas de poliuretano viscoelásticas são

empregadas na produção de colchões e travesseiros hospitalares, bem como na sustentação de membros fraturados².

- Espumas de poliuretano rígidas de pele integral: são geralmente utilizadas em gabinetes para equipamentos (tais como computadores, impressoras, telefones e copiadoras). São também empregadas em componentes de leitos hospitalares e em encostos de cadeiras de rodas. Além dos aspectos higiênicos, o baixo peso dos componentes de poliuretanos é um fator chave. Sua alta resistência ao impacto, a meios agressivos e o excelente isolamento acústico, torna-os interessantes também como revestimento de equipamentos de proteção⁵.
- Elastômeros de poliuretano e revestimentos: São bastante empregados como materiais de engenharia e são reconhecidos pelas suas excelentes propriedades, tais como a resistência mecânica, abrasão e alta resiliência. Materiais absorvedores de choque equipados com molas de elastômeros de poliuretanos celulares possuem alta resistência ao desgaste quando submetidos a cargas mecânicas e são os únicos materiais capazes de satisfazer todos os requerimentos de economia de espaço e peso⁵. Estes materiais são também empregados como revestimentos de banheiras e de equipamentos esportivos (como rodas de *skate*). Rodas de poliuretano têm excelentes propriedades mecânicas e aderência ao solo, com alto nível de elasticidade e resistência à abrasão. Selagens resistentes a agentes químicos e à abrasão, rolamentos, amortecedores e componentes de transmissão oferecem isolamento, baixo peso e durabilidade. Capas de chuva, jaquetas para velejar e roupas para esqui recobertas com poliuretanos mantêm o corpo seco e aquecido possuindo ainda um toque agradável⁵.
- Espumas Rígidas: Espumas rígidas atuam como isolantes térmicos em refrigeradores⁵, aumentando sua eficiência. São também empregadas para isolar telhados, paredes, pisos e marcos de janelas. Componentes de disjuntores para altas e médias voltagens recobertos por poliuretanos podem ser facilmente produzidos. Da mesma forma, oleodutos e aquedutos são isolados com espumas rígidas de poliuretanos para reduzir perdas energéticas. Também podem ser empregados como materiais de reforço na construção civil. *Binders* líquidos de poliuretano, podem ser combinados com lascas de madeira ou palha para produzir materiais livres de emissões de poluentes, com alta resistência e longo tempo de vida útil, tais como painéis isolantes para pisos e divisórias, isolamento por espumação local, painéis sanduíches, embalagens, equipamentos marítimos para flutuação, isolamento térmico de caminhões ou vagões e partes de mobílias¹. Equipamentos esportivos, como esquis, *snowboards* e pranchas de surfe são também fabricados com poliuretanos rígidos, assegurando baixo peso e excelente resistência à fadiga dinâmica, mesmo em baixas temperaturas⁵.

1.2.1.1. Uso dos poliuretanos na indústria do calçado

O uso de poliuretanos na área calçadista tem, desde os anos 50, crescido significativamente. Dentre os maiores produtores de solados, encontram-se principalmente a China (51%) e outros países da Ásia (23%). O consumo mundial de calçados por sua vez, atingiu um total de 11,5 bilhões de pares no ano de 1999, dos quais a China foi responsável por 23%, outros países do continente asiático por 23% e a América do Norte, por 21%¹.

O crescimento previsto para o uso de poliuretano em calçados é de 7,7%, destacando-se o mercado brasileiro que é o terceiro maior do mundo, produzindo mais de 500 milhões de pares. Os adesivos com 17 mil toneladas anuais são usados em embalagens (45%), calçados (23%), construção civil (14%), painéis (8%), automóveis (5%) e outros meios de transporte (5%)¹.

Nos últimos 13 anos, as exportações brasileiras de calçados ampliaram em 58% o número de mercados atingidos. Os calçados brasileiros estão presentes em 135 países, o que demonstra a capacidade brasileira de atuar no mercado externo, quando apoiada por produtos de qualidade. A Tabela I, apresenta um resumo da demanda de exportações da indústria calçadista brasileira nos últimos anos⁶.

Tabela I. Destino das exportações de calçados de poliuretano produzidos no Brasil de 1989 a 2002 (em US\$ milhões)⁶.

País	1989	2002
EUA	926.489.992	1.024.553.255
Reino Unido	85.595.950	110.318.505
México	1.554.883	40.026.311
Chile	482.919	21.364.160
Holanda	16.626.891	18.682.260
Venezuela	163.367	18.468.244
Argentina	31.317	16.664.718
Japão	4.237.132	10.389.756
Austrália	8.860.317	10.143.686
Panamá	2.542.954	9.093.004
Equador	27.072	7.877.555
Espanha	346.959	7.121.688
Uruguai	821.731	7.076.601
Itália	3.314.177	6.653.581
Costa Rica	152.898	6.514.306
Hong Kong	866.926	4.748.267
Arábia Saudita	771.638	3.960.108
Emirados Árabes Unidos	65.493	3.822.308
Colômbia	194.219	3.369.458
República Tcheca	1.474.072	3.301.211
Grécia	229.970	2.604.716
Turquia	105.274	1.305.892
China	6.480	1.251.663

Historicamente, os materiais inicialmente empregados na fabricação de solados eram basicamente constituídos de couro ou borracha. Com o advento de novas tecnologias de moldagem nos anos 60, materiais como o policloreto de vinilideno (PVC), o etileno vinil acetato (EVA), o poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), borracha termoplástica (TR) e látex entre outros, começaram a ser inseridos no mercado de solados¹.

Tabela II. Desenvolvimento histórico de materiais para solados¹.

	1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Couro								
Borracha Vulcanizada								
PU								
TPU								
Látex								
Borracha								
PVC								
TR								
EVA								

O uso do poliuretano em solados sofreu um decréscimo quando da introdução do EVA, nos anos 80, e teve seu maior crescimento após os anos 90. Atualmente, os materiais mais empregados em solados são a borracha (32%), seguido do PVC (27%), borracha termoplástica (15%), ficando os poliuretanos e os compostos de EVA, com frações de 7% e 5% do mercado mundial, respectivamente¹.

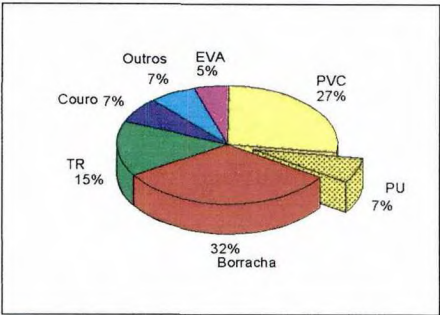


Figura 5. Materiais empregados em solados de calçados (produção mundial em 2000: aproximadamente 12,6 bilhões de pares)¹.

Tabela III. Comparação entre as propriedades dos materiais empregados em solados⁵.

Material	Compostos de EVA	Poliuretano	Compostos de PVC	TR
Vantagens	<ul style="list-style-type: none">- Baixa densidade- Processamento múltiplo- Estabilidade ao amarelamento	<ul style="list-style-type: none">- Baixa densidade- Alta elasticidade e flexibilidade- Grande escala de propriedades- Resistência ao desgaste	<ul style="list-style-type: none">-Processamento termoplástico- Baixo Preço- Grande gama de propriedades	<ul style="list-style-type: none">- Processamento termoplástico- Baixo preço- Flexibilidade a baixas temperaturas
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none">- Propriedades mecânicas pobres (baixa resistência à compressão)- Colagem problemática- Design limitado	<ul style="list-style-type: none">-Processamento complexo	<ul style="list-style-type: none">-Baixa flexibilidade a baixas temperaturas- Solados com aspecto de plástico	<ul style="list-style-type: none">-Baixa resistência à temperatura- Pele rugosa com células abertas-Propriedades limitadas na injeção direta

A principal vantagem do uso dos poliuretanos é sua inigualável resistência ao desgaste, tanto em materiais compactos como celulares, muito superior à de outros materiais tipicamente empregados na produção de solados⁵.

1.2.1.2. Os calçados de segurança

Os calçados de segurança são divididos em duas partes, a parte inferior, consistindo da sola (externa) e entresola (interna) e a parte superior normalmente em couro ou tecido denominada cabedal. A figura 6 ilustra um esquema dos componentes constituintes de um calçado de segurança⁷.



Figura 6. Componentes básicos de um calçado de segurança⁷.

1.2.2. Fabricação de espumas de poliuretano flexíveis

As espumas de poliuretano flexíveis são aquelas que têm uma limitada resistência a uma determinada carga aplicada, possuem células abertas permeáveis ao ar e são reversíveis à deformação¹. Nos processos de fabricação de espumas flexíveis de poliuretano podem ser utilizadas diferentes matérias-primas: polióis, isocianatos, água, catalisadores, agentes auxiliares de expansão e retardantes de chama¹. Uma breve descrição destes componentes e as principais reações químicas envolvidas na formação de espumas de poliuretano flexíveis serão dadas a seguir.

A utilização de um poliisocianato ou de um poliálcool multifuncional conduz à formação de um poliuretano tridimensional, de acordo com a seguinte reação³:

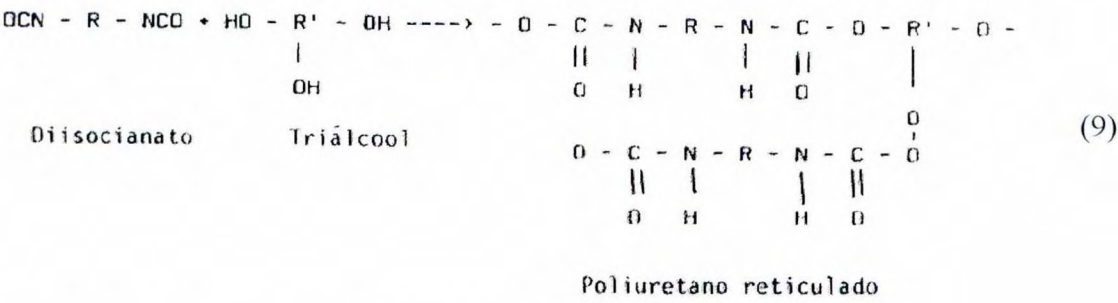


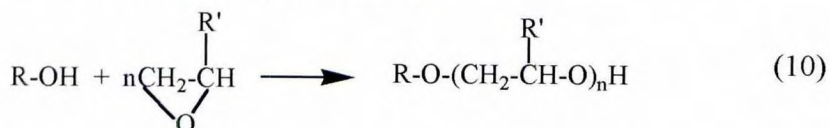
Figura 7. Reação de formação de poliuretano tridimensional³.

A taxa de reticulação do poliuretano obtido é em função do teor de composto polifuncional. Isto deixa prever a importância da dosagem estequiométrica dos dois componentes³. A obtenção de poliuretano a partir de dióis e diisocianatos de base se dá com reações muito rápidas e exotérmicas (até mesmo explosivas) e, portanto muito difíceis de serem controladas pelo usuário. Logo, usualmente preparam-se pré-polímeros de poliálcool e poliisocianatos de menor reatividade tornando mais fácil sua utilização³.

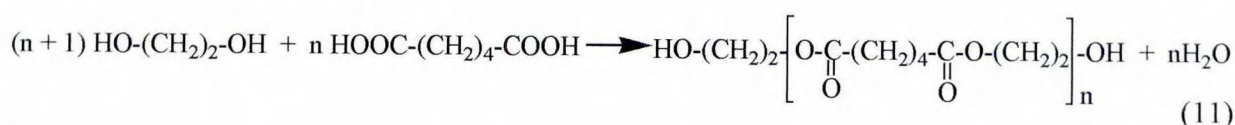
1.2.2.1. Poliol

Os compostos contendo hidroxilas (polióis) podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e podem ser produzidos com polióis do tipo poliéster (hidroxipoliéster) ou poliéter (hidroxipoliéter).

- Poliéteres obtidos por alquilação³.



- Poliésteres obtidos por esterificação³.



Polióis poliésteres são bastante reativos, sendo suficiente o emprego de catalisadores menos reativos, a base de aminas terciárias. A viscosidade alta do poliol poliéster e sua rápida polimerização facilitam a estabilização da espuma em crescimento¹.

Solados de calçados de segurança são no Brasil usualmente produzidos com polióis poliéster, pois permitem a formação de espumas com células uniformes, para produção de solados com alta absorção de impacto, alta flexibilidade, bom isolamento térmico, além de alta resistência à abrasão a óleos e a solventes¹. Além disso, o processo de moldagem por injeção empregando-se poliol poliéster é mais “limpo”, produzindo menor quantidade de rejeitos que o sistema empregando poliol poliéter³.

Os hidroxipoliésteres, além dos seus aditivos habituais (agente de expansão, catalisador, estabilizante), são freqüentemente associados a um extensor de cadeia e misturado a estes previamente ou incorporado sob a forma de um terceiro componente ao qual se acrescentam os diversos aditivos. Esta fórmula apresenta a vantagem de uma maior flexibilidade de uso e de uma melhor estabilidade na estocagem. Como no caso dos poliéteres, uma gama de diversas durezas pode ser obtida a partir de um mesmo poliisocianato e de diversos polióis³.

Os fabricantes de reagentes para síntese de poliuretano entregam hoje aos usuários os dois compostos de acordo com o processo do semi pré-polímero. Neste processo, uma parte da totalidade do poliol é colocado em reação com o poliisocianato em um primeiro estágio, para formar um pré-polímero (com NCO:OH=2) ou um semi pré-polímero (com NCO:OH>2)³.

Num segundo estágio, o resto do poliol, incluindo os aditivos auxiliares, é posto em reação com o semi pré-polímero levando à formação do poliuretano³.

1.2.2.2. Isocianato

O isocianato pode ser pré-polimerizado com um poliol de peso molecular relativamente baixo (por exemplo, butanodiol), este desempenha o papel de extensor de cadeia, de acordo com a reação a seguir³:

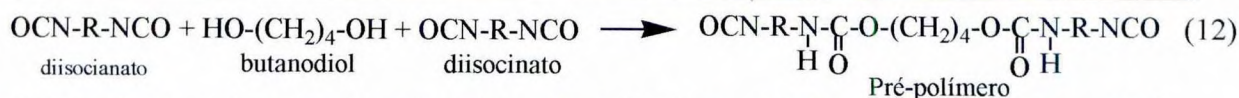


Figura 8. Reação de pré-polimerização utilizando o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia³.

O pré-polímero obtido é em seguida convertido em poliuretano por reação com um polioliol de alto peso molecular. Se, ao contrário, o poliisocianato é pré-polimerizado com um polioliol de alto peso molecular, o poliuretano é obtido por ação de um agente de reticulação (butanodiol ou diamina) de acordo com o esquema a seguir.

O isocianato mais utilizado para a fabricação de espumas flexíveis de poliuretano é o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)¹, como descrito anteriormente.

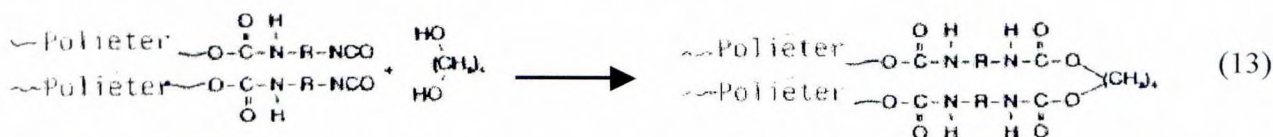


Figura 9. Esquema de polimerização utilizando o 1,4-butanodiol como agente de reticulação³.

1.2.2.3. Aditivos

Além do isocianatos e polióis, matérias primas básicas dos poliuretanos, uma grande variedade de produtos químicos pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos poliuretanos, quanto as suas propriedades finais. Estes aditivos incluem: catalisadores, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corante/pigmentos, cargas e desmoldantes¹. Alguns destes aditivos são descritos a seguir.

- **Catalisadores:** destinam-se a aumentar a velocidade de reação. Empregam-se principalmente aminas terciárias que catalisam a expansão, associadas a compostos organometálicos de estanho que catalisam a reticulação. Mais raramente encontram-se sais de chumbo e sais de metais alcalinos de ácidos orgânicos ou de fenóis³.
- **Agentes de expansão:** a expansão de poliuretano pode ser realizada por dois métodos: o químico e o físico³.
 - **Método químico:** neste a água, contida no polioliol, reage com o isocianato conduzindo à formação de CO₂.

$$\text{R-N=C=O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 \quad (14)$$
 Este método permite a obtenção de uma estrutura homogênea, sobretudo aplicada aos poliuretanos flexíveis³.
 - **Método físico:** consiste no emprego de solventes de baixo ponto de ebulição (P.E.) que geram bolhas sob o efeito do aumento da temperatura na reação de poliadição. Estes solventes são geralmente constituídos de alcanos halogenados como o mono-fluor-tricloro-metano (CFCl₃) (P.E.=24°C) ou então de cloreto de metileno (CH₂Cl₂) (P.E.=40°C).

Este método leva à obtenção de uma estrutura chamada de “pele”, ou seja, compacta na superfície e expandida no interior. Esta apresenta propriedades de isolante térmico quando se emprega CFCl_3 e é encontrada em poliuretanos semi-flexíveis e rígidos³. Esta técnica encontra-se atualmente em desuso (fatores ambientais). Algumas pesquisas recentes incluem a injeção de CO_2 diretamente no processo.

- Emulsificantes, surfactantes e estabilizantes de espuma: empregam-se principalmente copolímeros de polisiloxanos (poliéteres) que durante a fase de mistura, desempenham o papel de emulsificantes face aos três componentes principais (poliol poliéter ou poliol poliéster, poliisocianato e água) e, durante a fase de expansão, o papel de tensoativo estabilizante da espuma³.
- Agente anti-envelhecimento: distinguem-se três tipos de produtos: inibidores de hidrólise, antioxidantes e estabilizantes anti-UV destinados a impedir o amarelamento³.
- Corantes: são empregados sob a forma de pastas adicionadas ao poliol ou incorporados no momento da formação do poliuretano. A tendência ao amarelamento dos poliuretanos exclui o emprego de tonalidades pastel³.

1.2.2.4. Máquinas utilizadas na fabricação de espumas de poliuretano na indústria do calçado

Existem três tipos de máquinas empregadas na indústria do calçado: máquinas de derrame, máquinas de injeção a baixa pressão e injeção a alta pressão³.

Em cada um destes equipamentos, encontram-se dois outros tipos: as máquinas de cabeçote de mistura fixa com moldes móveis (carrossel, mesas giratórias, esteiras) e as de moldes fixos com cabeçotes de mistura móvel³.

As máquinas de derrame (Figura 10), são as mais antigas e simples, onde se processam poliuretanos pouco reativos devido à utilização de moldes abertos. O cabeçote vertical de mistura é do tipo auto-limpante ou com purga pneumática-solvente. É montado sobre um braço flexível ou um braço de movimento alternativo que permite distribuir o material por todo o molde³.

Estas máquinas se destinam à fabricação de solados mono ou bicolor. Algumas dessas máquinas são concebidas para “derrame direto no cabedal”³. Este tipo de equipamento já encontra-se adaptado aos processos de reciclagem por incorporação de pós, como será posteriormente descrito.



Figura 10. Máquina de derrame⁸.

1.2.3. Caracterização dos poliuretanos

Os desempenho dos poliuretanos se relaciona com uma série de características significativas¹. As propriedades físicas são aquelas que não envolvem qualquer modificação estrutural a nível molecular dos materiais. Dentre elas, incluem-se as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas. As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas e são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis e resistirem à fratura⁹. No caso de materiais para solados, as propriedades dos materiais são muitas vezes avaliadas quando submetidas a esforços cíclicos. Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios¹, tais como: tensão vs deformação, resistência ao rasgamento, histerese mecânica e resistência à abrasão.

Essas características são avaliadas por métodos clássicos, muitas vezes empíricos, descritos em detalhes em Normas Técnicas desenvolvidas em institutos especializados. No que concerne aos poliuretanos empregados na fabricação de solados para calçados, as normas mais empregadas para sua avaliação são provenientes de instituições como SATRA^A, TÜV^B (Normas DIN – Alemanha), ASTM^C, muitas vezes possuindo equivalência com normas ISO^D. As normas brasileiras são elaboradas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e ainda são em número insuficiente para poliuretanos nesta aplicação específica¹.

1.2.4. Reciclagem de poliuretanos

Em geral os produtos de poliuretano apresentam excelente durabilidade e resistência ao desgaste quando comparados com outros materiais. Sua vida útil quando empregados na fabricação de solados de calçados é de cerca de um a dois anos. Logo, a maior parte dos rejeitos de poliuretano não provêm de produtos pós-consumo, mas sim de restos de produção (incluindo restos do bico da injetora, rebarbas do recorte dos solados e finalizações) os quais são simplesmente estocados ou descartados em aterros sanitários com o lixo urbano, sem nenhum tratamento¹.

No Brasil, não há na atualidade legislações pertinentes à reciclagem e recuperação de poliuretanos, similares às diretivas européias ou norte-americanas, tais como a WEEE (*Waste of Electrical and Electronic Equipment*) ou a ELV (*End-of-Life Vehicles*). Dentre os métodos de recuperação e reciclagem mais empregados em outros países encontram-se o *feedstock recycling* (processos petroquímicos); reciclagem química (glicólise, aminólise, hidrólise) e a reciclagem mecânica (moagem/pulverização, prensagem com adesivos, moldagem por compressão, reutilização em argamassas); recuperação de energia (uso em fornos e caldeiras industriais)¹⁰.

^A SATRA Technology Centre

^B TÜV Rheinland Group - Alemanha

^C ASTM American Society for Testing Materials

^D ISO International Organization for Standardization

Até o momento, poucas empresas no Brasil possuem instalações para reciclagem de poliuretano proveniente da indústria calçadista, as quais utilizam basicamente o método da glicólise. Este método apresenta uma série de limitações, tais como o alto custo do transporte dos rejeitos à indústria de reciclagem, além das empresas não oferecerem nenhuma garantia de qualidade do produto reciclado (pois o conhecimento prévio da composição química dos rejeitos é necessária) o que limita seu uso posterior⁴. Na indústria de calçados de segurança, este tipo de reciclagem é inviável, dado que as normas de qualidade para este tipo de produto são muito mais exigentes. Desta forma, o uso de técnicas de reciclagem de solados para calçados de segurança é na atualidade, inexistente no Brasil⁴.

1.2.4.1. Tipos de reciclagem

- Feedstock recycling¹¹: Consiste na recuperação de produtos derivados do petróleo, a partir de misturas de plásticos e resíduos, dentre os quais o poliuretano pode ser um dos componentes. Os processos mais freqüentemente empregados incluem a pirólise, hidrogenação, geração de gás de síntese (gaseificação) e redução de minério de ferro em alto-fornos.
- Reciclagem química (Chemolysis)^{12,13}: A água (hidrólise), glicóis (glicólise), ácidos orgânicos (acidólise) e aminas (aminólise) são reagentes usualmente empregados para a quebra das ligações uretano e uréia. Os líquidos resultantes (como os glicolisatos) podem ser utilizados juntamente com o material virgem para a produção dos reciclados, ou podem ainda serem separados em componentes individuais (hidrólise).
- Incineração com Recuperação de energia¹⁴: A incineração de rejeitos orgânicos com a recuperação de energia é atualmente o modo mais efetivo de reduzir o volume de material orgânico. A combustão é satisfatória para todos os produtos contendo poliuretanos nos quais outras técnicas não são possíveis por fatores ambientais ou de logística⁴.
- Reciclagem mecânica^{15,16,17,18,19}: reutilização do poliuretano através da moagem (pulverização) dos grãos, obtidos através espumas rígidas ou flexíveis provenientes do resíduo da construção civil, pós uso de refrigeradores e freezers, restos de produção(bico da injetora ou até mesmo de rebarbas no corte de solados). O pó de poliuretano pode ser aglomerado por prensagem, moldado por compressão ou reinjetado juntamente com o polioli. A Figura 11 mostra um esquema do funcionamento de uma injetora por derramamento, projetada por uma empresa alemã⁶ para o processo adição do pó de poliuretano diretamente aos componentes virgens.

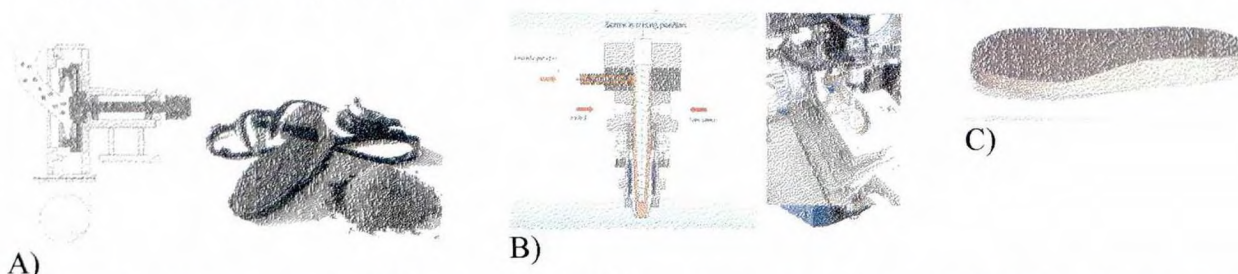


Figura 11. Etapas da reciclagem de solados por moagem e vazamento. A) moagem; B) vazamento C) solado reciclado de poliuretano contendo partículas de cortiça⁴.

1.3. Justificativas

No Brasil ainda é precário o processo de reciclagem de poliuretanos na área calçadista, atualmente estão sendo realizadas apenas pesquisas na área da reciclagem química de poliuretanos através da glicólise dos resíduos. Em contrapartida, é de consenso comum que empresas que utilizam poliuretano como matéria-prima em seus processos possuem maior interesse na reciclagem mecânica, sendo a principal justificativa de ordem econômica, ligada a uma maior integração da reciclagem com os processos já existentes na indústria. Atualmente, estão sendo realizadas pesquisas, através de convênios celebrados entre a UFSC^E/UDESC^F/CTCCA^G e empresas calçadistas, realizando estudos sistemáticos e científicos sobre as melhores condições de operação, e otimização dos parâmetros do processo.

1.4. Objetivos

Objetivos Gerais:

Este trabalho tem como objetivo reciclar espumas de poliuretano flexíveis provenientes de rejeitos de produção de calçados, pelo método de reciclagem mecânica, procurando otimizar as condições de produção dos materiais reciclados, caracterizando-os principalmente no que se refere às suas propriedades mecânicas e morfologia.

Objetivos Específicos:

- Estabelecer um método de reciclagem de poliuretanos por moagem e mistura mecânica, em escala laboratorial, (simulando o processo industrial), determinando etapas e parâmetros de controle importantes ao processo;
- Otimização do processo de produção de espumas de poliuretano flexíveis recicladas, com formulações específicas para uso em solados de calçados de segurança, controlando parâmetros como: granulometria do pó de poliuretano, concentração do pó de poliuretano, temperatura e tempo de reação;
- Preparação e aquisição de reagentes e moldes para a produção de espumas de poliuretano flexíveis, segundo normas técnicas específicas;
- Caracterização dos reagentes e espumas preparadas, quanto à sua estrutura, propriedades mecânicas e morfologia;
- Promover uma maior interação entre o laboratório POLIMAT (UFSC, Departamento de Química) e a indústria calçadista nacional, apresentando alternativas à reciclagem de poliuretanos neste setor.

^E UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

^F UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina

^G CTCCA – Centro Tecnológico do Couro Calçados e Afins

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

2.1.1. Polioli

Foi empregado polioli com glicóis do tipo poliéster saturado. Apresenta densidade $1,17 \text{ g/cm}^3$, fornecido pela COIM Brasil LTDA.

2.1.2. Isocianato

O isocianato utilizado foi o 4,4'-difênil metanodiiisocianato, (Figura 12) o qual apresenta uma densidade de $1,1$ a $1,2 \text{ g/cm}^3$ (a 25°C), fornecido pela COIM Brasil LTDA.

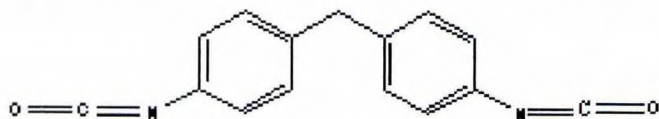


Figura 12. Fórmula estrutural do isocianato.

2.1.3. Aditivos

Os aditivos empregados na formulação, consistiram de uma mistura de catalisadores, contendo glicóis e aminas catalíticas, com densidade $1,12 \text{ g/cm}^3$ (a 20°C), fornecidos pela COIM Brasil LTDA.

2.1.4. Desmoldante

O desmoldante utilizado foi o AM 660 halogenante, solvente tipo éster proveniente da Amazonas para Calçados LTDA (Franca – SP).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação das amostras

Inicialmente foram produzidas as espumas não recicladas monodensidade, seguindo as especificações do fornecedor das matérias-primas, numa proporção de 100:98 partes de polioli para isocianato e 47,2 g de aditivo para cada 1 kg de polioli. O processo consistiu de uma simulação em escala laboratorial do processo de injeção de poliuretanos –sistema bicomponente – usualmente efetuado na indústria FUJIWARA Equipamentos de Proteção Individual LTDA, Apucarana - PR. Um resumo das etapas do processo é mostrado no esquema da Figura 13.

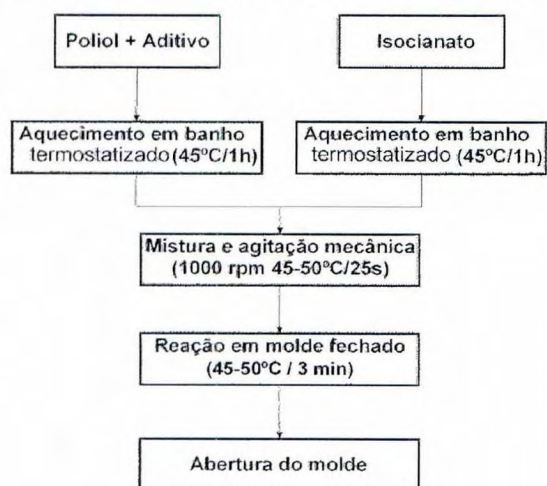


Figura 13. Esquema de preparação de espuma de poliuretano flexível pelo método de mistura mecânica (em escala laboratorial).

Primeiramente, os reagentes foram aquecidos separadamente à 40°C em um banho termostatzado MKBTC 99-20 (Microquímica Ind. e Com. Ltda., Curitiba- PR) para diminuir sua viscosidade e facilitar sua homogeneização. Moldes de alumínio (vide Figura 14) com dimensões de 130x70x10 mm (fabricados segundo norma DIN²⁰ pela empresa FUJIWARA), por sua vez, foram previamente aquecidos em estufa a 45-50°C, por 30 min. O polioli foi então depositada no molde, injetou-se o isocianato, e a mistura homogeneizada com auxílio de um agitador mecânico MQAME 1000-MP (Microquímica Ind. e Com. Ltda., Curitiba) a 900 rpm por ~ 25 s. A seguir, o molde foi fechado para proceder à reação de expansão da espuma, e aberto após 3 min. As amostras permaneceram no molde de 30 min a 24 h (tempo de pós-cura), dependendo da composição das mesmas. Após a retirada do molde, as amostras foram mantidas a uma temperatura de 22°C a 25°C e umidade de 35% a 40% por 72 h, para garantir o término da reação de cura, após o qual, apresentaram melhor estabilidade dimensional.

Outros equipamentos e vidrarias empregados na produção das espumas foram: balança analítica modelo Mettler AE100 (para pesagem de reagentes), seringas (50 mL), pipetas graduadas (2 e 5 mL), provetas graduadas (50 mL), cronômetro modelo St-IMIER, Excelsior Park S.A., Suíça (para controle do tempo da reação).



Figura 14. Molde de alumínio²⁰.

Em uma segunda etapa, foram preparadas espumas flexíveis de poliuretano recicladas, por moagem e incorporação do pó aos reagentes virgens. Um resumo das etapas deste processo é apresentado na Figura 15.

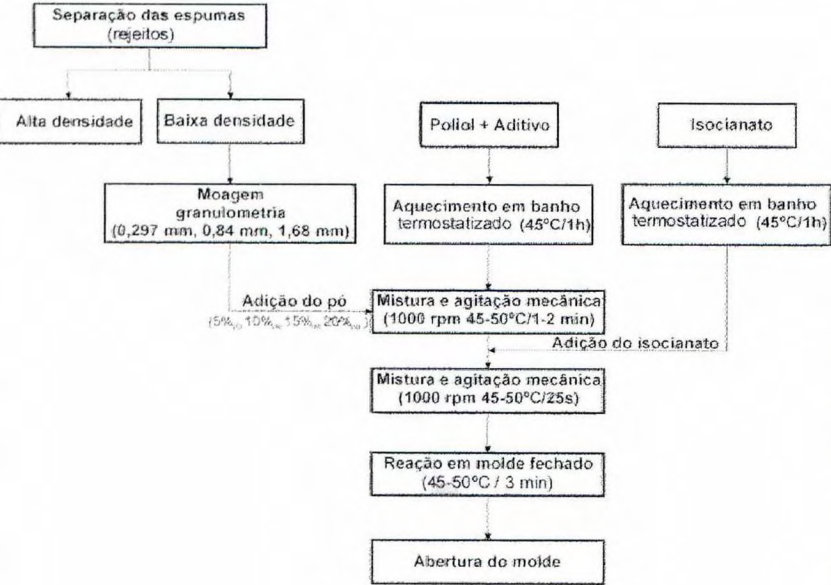


Figura 15. Esquema de preparação de espumas de poliuretano flexíveis recicladas pelo método de mistura mecânica (em escala laboratorial).

Para preparação da amostra reciclada monodensidade, foi necessária a moagem dos rejeitos de produção de poliuretano (fornecidos pela empresa FUJIWARA). Os rejeitos foram primeiramente colocados em um granulador (FUJIWARA) e a seguir, moídos com um moinho analítico Modelo A10 (Janke & Junkel, IKA Labortechnik, Alemanha). O pó foi então separado em peneiras (Granutest, Telastem Peneiras para Análises Ltda) obtendo-se granulometrias: 0,297 mm, 0,840 mm e 1,680 mm. A seguir, misturou-se o pó (de granulometria específica) com o poliol que já continha o aditivo para posteriormente ser adicionado ao isocianato, realizando a reação diretamente no molde, com auxílio do agitador mecânico.

Foram preparadas amostras recicladas com proporções 5%_{p/p}, 10%_{p/p}, 15%_{p/p} e 20%_{p/p} de pó de rejeitos de poliuretano e outras contendo 20%_{p/p} de pó de poliuretano, variando-se a granulometria do pó.

2.2.2. Caracterização dos reagentes

2.2.2.1. Espectroscopia no infravermelho

Os reagentes foram caracterizados através de espectroscopia no Infravermelho (espectrofotômetro Perkin – Elmer modelo PC16). As amostras foram analisadas em forma de um filme líquido sobre um suporte de cloreto de sódio.^H

2.2.2.2. Determinação do teor de umidade

Utilizou-se a técnica de titulação de Karl-Fischer (titulador Karl-Fisher Trator 633 Automatic). Dissolveram-se as amostras em clorofórmio, e determinou-se o teor de água presente nas mesmas. O reagente de Karl-Fischer é constituído por uma mistura de iodo 0,67 mol/L, enxofre 1,0 mol/L e piridina 3,4 mol/L em metanol anidro. A água reage com este reagente num processo de duas etapas, na qual cada molécula de água causa a redução de uma molécula de iodo. Aplicando uma pequena diferença de potencial através de dois eletrodos de platina imersos na mistura de reação, flui uma corrente de iodo livre, para remover o hidrogênio e despolarizar o cátodo. Quando o ultimo traço de iodo já estiver reagido a corrente reduzirá a zero, ou muito próxima a zero^I.

2.2.2.3. Testes de reatividade para formação da espuma de poliuretano

Nos testes de reatividade²¹ realizou-se uma reação de expansão livre (a fim de observar a reação do material) conferiu-se se a espuma formada estava de acordo com as especificações dos fornecedores. Estes ensaios são usualmente realizados em indústrias calçadistas, para controle das matérias primas. São estes:

- Tempo de creme: após injeção, foi observado o início da reação, assim que o material começou a expandir

^H Ensaio realizado no laboratório de Físico-Química graduação – Depto de Química (UFSC)

^I Ensaio realizado na Central de Análises – Depto de Química (UFSC)

- Tempo de fio: quando o material, ao ser tocado com a ponta de um bastão de vidro, iniciou a formação de um “fio” firme e flexível.
- Tempo de toque livre: quando ao se tocar a superfície com uma espátula, não se notou mais qualquer aderência.
- Tempo de fim da reação: tempo decorrido entre o início da agitação e a solidificação do sistema que coincide com o momento em que a superfície do produto permite o toque sem aderência⁷.

2.2.3. Caracterização das espumas de poliuretano reciclado

2.2.3.1. Densidade Aparente

A densidade aparente das espumas de poliuretano foi determinada seguindo especificações da Norma Técnica²². Foram realizadas 3 medidas em cada composição.^J

$$D = \frac{M}{V} \quad (13)$$

Onde: D = densidade aparente (kg/m³), M = massa da amostra (kg), V = volume da amostra (m³)

2.2.3.2. Dureza Shore

As amostras de sistemas de poliuretano (reciclados e não reciclados) foram analisadas seguindo especificações da Norma Técnica. Foram realizadas 5 medidas em cada composição. Na determinação da Dureza Shore mede-se uma resistência à penetração de um corpo de determinada forma mediante uma força de pressão definida. A escala de dureza abrange uma escala de 0 a 100, onde ao 0 corresponde o valor mínimo e 100 o valor máximo de dureza²³. No caso específico de espumas de poliuretano utilizou-se a dureza shore A pelo tamanho e características do material.^K

2.2.3.3. Ensaio de Abrasão

A resistência à abrasão de sistemas de poliuretano (reciclados e não reciclados) foi determinada segundo especificações da Norma técnica DIN 53516²⁴. Foram realizadas 3 medidas em cada composição.

O ensaio de resistência à abrasão em mm³ consiste na perda de volume em um corpo-de-prova definido que se desloca segundo uma trajetória de fricção determinada, sobre uma folha de papel esmeril de teste, com um índice de ataque definido (índice de ataque teórico) e exercendo uma pressão também determinada^{19 L}.

2.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a morfologia e distribuição das partículas de pó de poliuretano nas matrizes dos sistemas reciclados produzidos. Foi utilizado um microscópio Philips modelo XL 30 com fonte de elétrons de tungstênio e detector de

^{J,K,E,L}Ensaio realizado na empresa FUJIWARA.

2.2.3.5. Ensaios de tensão vs deformação

Nos ensaio de tensão vs deformação, foram analisadas de 10 a 15 réplicas de cada composição, e os resultados representam uma média aritmética, com o respectivo desvio-padrão. Os corpos-de-prova de poliuretano (reciclados e não reciclados) com dimensões padronizadas²⁵ foram submetidos a uma força uniaxial de tração. Após o ensaio, determinou-se a tensão máxima de resistência, deformação específica bem como o Módulo de Young, conforme demonstrado na Figura 16 esquemática abaixo, o módulo de Young, que é o coeficiente angular na parte elástica do material entre a tensão aplicada e da deformação ocorrida²⁶.

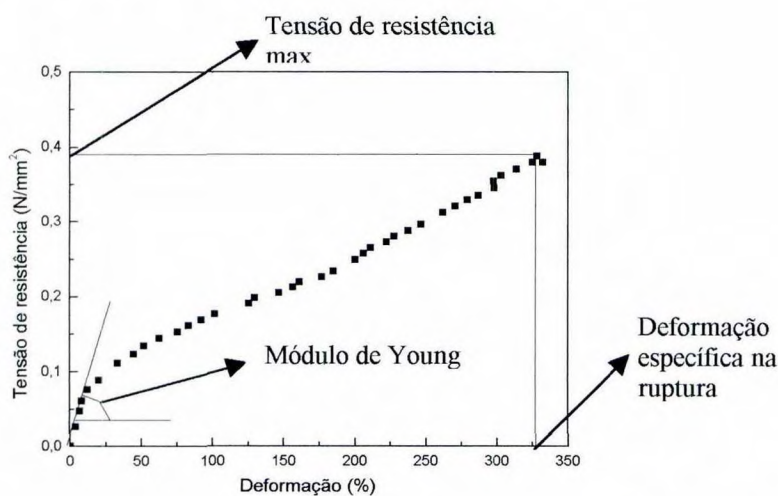


Figura 16. Curva genérica de Tensão de resistência (N/mm²) vs Deformação (mm).

Os testes foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo (DL 2000), usando uma célula de carga de 5 N/m², a uma velocidade de 10 mm/min a temperatura de 24°C e umidade de 35% controladas conforme Normas Técnicas recomendadas.^{20,25}

2.2.3.6. Testes de resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento de corpos-de-prova de poliuretano (reciclados e não reciclados), foi medida empregando um equipamento modelo DL 2000, (EMIC, Curitiba – PR) em corpos de prova de 100 mm, 15 mm, espessura de 5 mm, nos quais um corte de 20 mm foi previamente executado. As amostras foram colocadas no equipamento segundo o esquema da Figura 17, e então submetidas à tração a uma velocidade constante de 10 mm por minuto até a ruptura. A resistência ao rasgamento foi determinada segundo a seguinte relação:

$$F = \frac{F_{max}}{E}$$

(14)

^M Ensaio realizado no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

Onde: F = Força Resistência ao Rasgamento (N/mm), $F_{m\acute{a}x}$ = Força máxima média (N), E = espessura média(mm)

Os ensaios foram realizados segundo Norma Técnica, analisando 5 réplicas de cada composição²⁷.

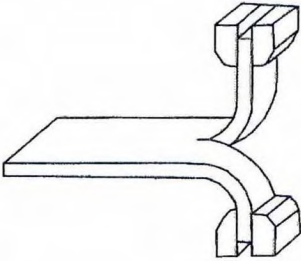


Figura 17. Corpo-de-prova utilizado para o ensaio de Resistência ao Rasgamento²⁷.

2.2.3.7. Ensaios de histerese mecânica

A histerese mecânica e a tensão máxima a 50% de elongação foram determinadas em sistemas de poliuretano puro e reciclado contendo de 0%_{o/p/p} a 20%_{o/p/p} de pó de poliuretano, através de ensaios cíclicos de tensão vs deformação, por tração, com um equipamento modelo DL 2000, segundo a Norma Técnica recomendada, analisando 3 réplicas de cada composição²⁸.

A histerese mecânica foi determina através da fórmula (Figura 18):

$$Histerese(\%) = \frac{A_{ciclo}}{A_{total}} \tag{15}$$

Onde:

A_{ciclo} = área no interior do ciclo e B_{total} = energia total, como esta exemplificando a Figura 18.

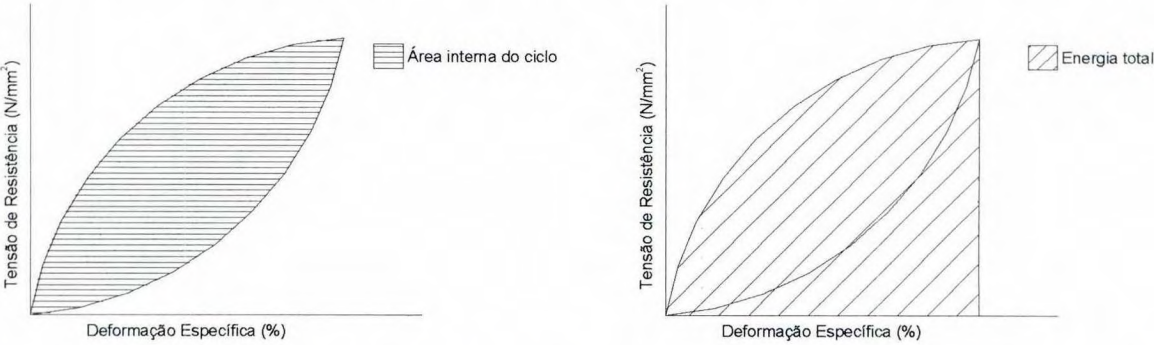


Figura 18. Curva de Tensão de Resistência (N/mm²) vs Deformação Específica (%) (representação esquemática para uma amostra de poliuretano).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos reagentes

3.1.1. Espectroscopia no infravermelho

A maioria das propriedades das espumas de poliuretano, (tais como elasticidade, dureza, resistência ao rasgo, à abrasão, entre outras) dependem fundamentalmente da composição química dos reagentes empregados em sua síntese e da compatibilidade entre os mesmos¹. Sendo assim, os reagentes empregados no presente trabalho foram primeiramente analisados por espectroscopia no infravermelho, com intuito de identificar sua estrutura química principal.

Na Figura 19 é mostrado o espectro obtido para o composto 4,4'-difênil metano diisocianato (MDI). Este espectro mostra-se semelhante aos relatados em literatura^{29,30} para este composto. As principais bandas de absorção indicam tratar-se de um espectro característico de um isocianato aromático, p-substituído.

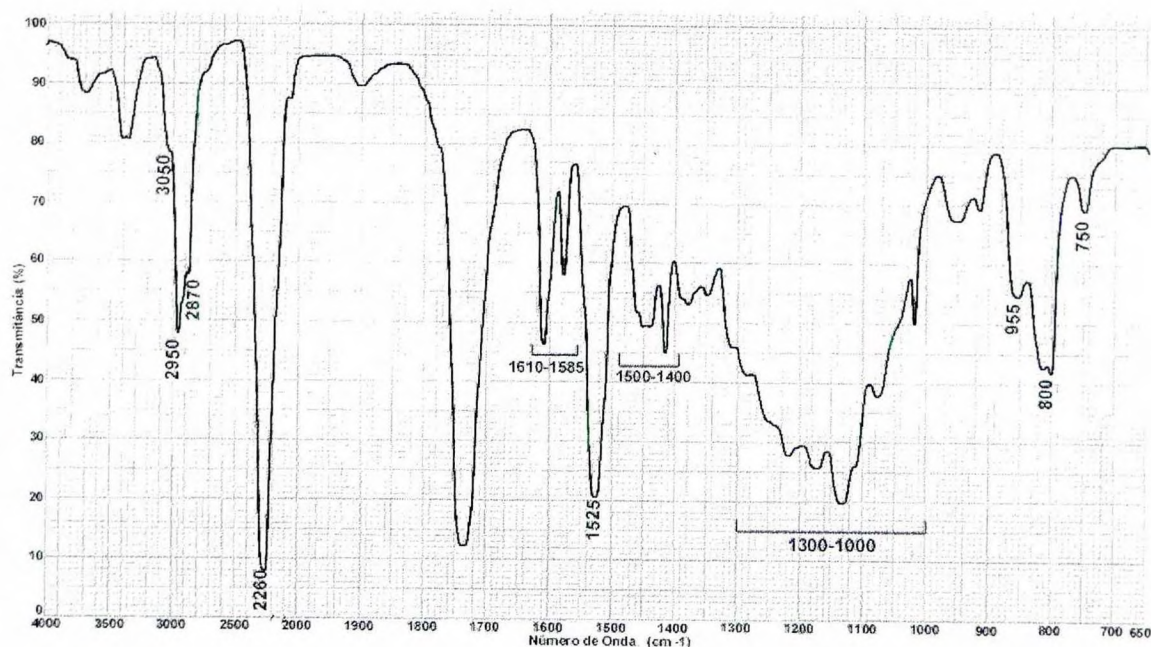


Figura 19. Espectro no infravermelho de 4,4'-difênil metano diisocianato.

A banda em 3050 cm^{-1} e as bandas a 2950 e a 2870 cm^{-1} correspondem à deformação axial de C-H (aromático) e deformação axial de C-H de metila, respectivamente. A banda de forte intensidade observada em 2260 cm^{-1} está relacionada ao estiramento das ligações --N=C=O , que juntamente com a banda em 1525 cm^{-1} (estiramento C=O) são relativas ao grupo isocianato. As bandas entre $1600\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ e $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, representam vibrações no esqueleto, ou seja, vibração axial das ligações C-C dentro do anel. As bandas entre $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ e entre $900\text{--}675\text{ cm}^{-1}$ representam a deformação angular no plano e fora do plano C-H do anel, respectivamente²⁹.

A Figura 20 mostra o espectro no infravermelho obtido para o composto poliol (poliéster).

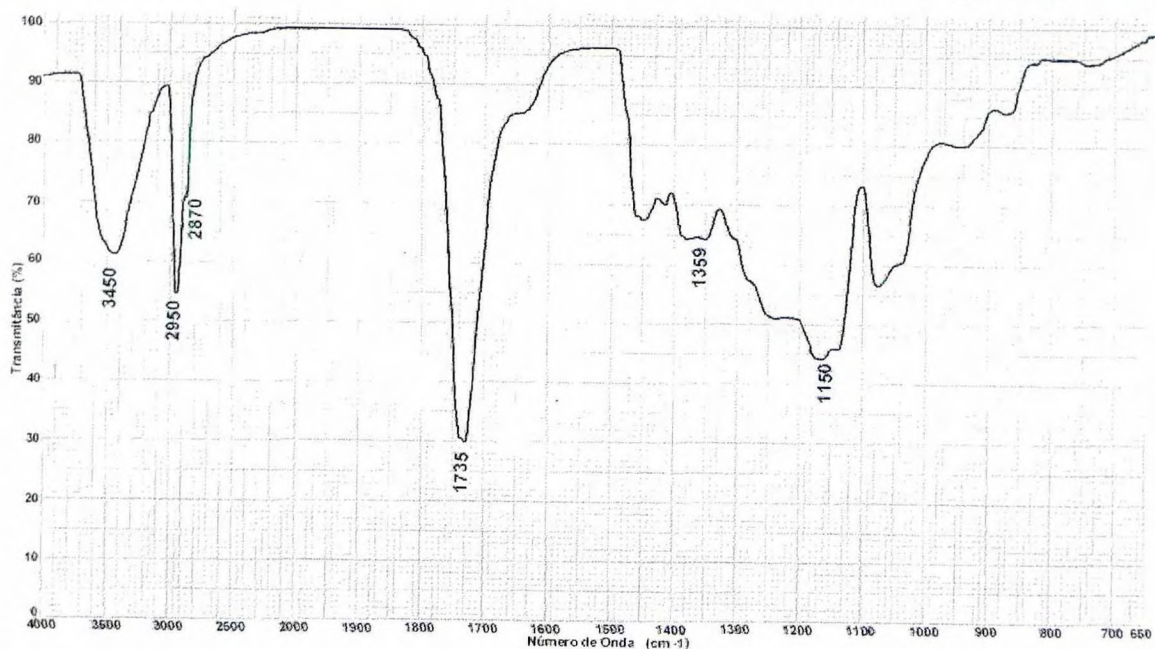


Figura 20. Espectro no infravermelho do poliol (poliéster).

A banda larga de absorção em aproximadamente 3450 cm^{-1} é relativa a deformação axial de OH, podendo ser relacionada tanto ao composto poliol (álcool), quanto à presença de água adicionada à amostra (como parte da formulação), como confirmado na análise de Karl-Fischer deste composto (item 3.1.2.). A banda em torno de 1359 cm^{-1} também se refere à deformação angular no plano de O-H (álcool)²⁵. As bandas em 2950 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} aproximadamente são indicativas da deformação axial de C-H que juntamente com a banda a 1150 cm^{-1} (deformação angular CH_3) indicam a presença de grupamentos alifáticos. A banda de forte intensidade observada em aproximadamente 1735 cm^{-1} é relacionada à deformação axial da ligação C=O, indicativa de composto tipo ésteres alifáticos saturados³⁰. As bandas em torno de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas tanto à vibração de deformação axial de C-O em álcoois quanto à banda C-C(=O)-O típicas de ésteres saturados que absorvem na região de $1210\text{ a }1163\text{ cm}^{-1}$.²⁹ Devido às limitações do equipamento pode-se somente afirmar que o composto consiste de poliol poliéster saturado.

Como descrito anteriormente, além dos diisocianatos e polióis, matérias primas básicas dos poliuretanos, uma grande variedade de aditivos pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos poliuretanos, quanto as suas propriedades finais. A composição detalhada do aditivo não foi fornecida pelo fabricante. Logo, analisou-se por espectroscopia no infravermelho de forma a identificar a principal composição química do mesmo (Figura 21).

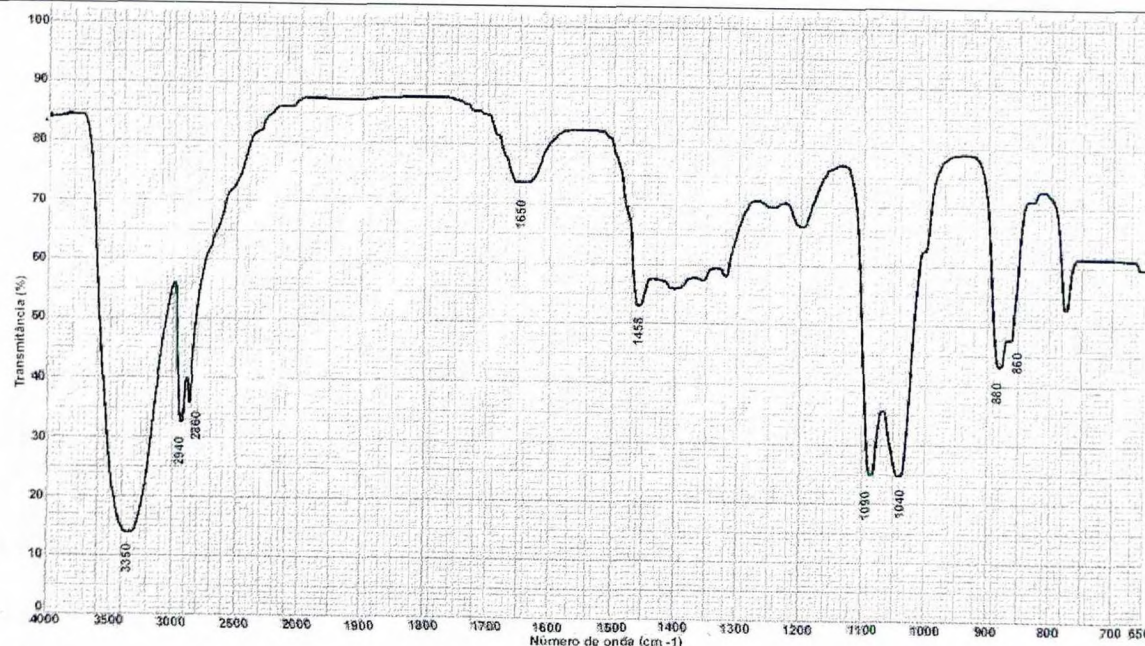


Figura 21. Espectro de infravermelho do aditivo.

No espectro do aditivo observaram-se bandas características de álcoois e amins. A banda larga em $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ pode ser relativa à deformação axial N-H de amins. Segundo literatura²⁹ amins secundárias apresentam absorções entre $3310\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$, e amins primárias entre $3400\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ e $3300\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$. Já as aromáticas absorvem em menores comprimento de onda. A presença de uma banda larga nesta região pode também relacionar-se à deformação axial de O-H (álcoois). As duas bandas em aproximadamente 2940 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} referem-se à deformação axial do C-H alifático. A banda próxima a 1650 cm^{-1} relaciona-se à deformação angular simétrica de N-H (amins). A banda próxima a 1458 cm^{-1} é relativa à deformação angular simétrica de CH_2 . As duas bandas em 1040 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} referem-se à deformação axial de C-N, e as bandas entre 909 cm^{-1} e 666 cm^{-1} são relativas a deformação angular simétrica fora do plano de N-H²⁹.

3.1.2. Determinação do teor de umidade

O teor de umidade do poliol foi determinado pelo método de Karl-Fischer, segundo especificações da literatura, o qual indicou um teor de $0,3567 \pm 0,02931$ (precisão $0,001\text{ mL}$) %, o que confirma a presença de água neste composto, observada por espectroscopia no infravermelho.

3.1.3. Testes de reatividade para formação da espuma de poliuretano

Realizou-se uma reação de expansão livre, para identificar a velocidade das principais etapas da reação de espumação do poliuretano, para otimização do processo neste caso realizado em escala de laboratório, por mistura mecânica. Muitas vezes este tipo de ensaio é efetuado na indústria calçadista, para controle operacional da máquina de injeção e os dados operacionais são conferidos com os fornecidos pelo fabricante das matérias-primas.

Como estes dados não foram indicados pelo fabricante (COIM Brasil LTDA), tomaram-se como base para a reação de síntese os resultados dos testes de reatividade, mostrados na Tabela IV.

Tabela IV. Tempos do teste de reatividade.

Reatividade	Tempo (segundos)
Tempo de creme	8
Tempo de fio	14
Tempo de fim de reação	54
Tempo de toque livre	120

Como o tempo de creme (após o qual ocorre uma variação significativa na viscosidade da mistura) observado foi de apenas 8s, optou-se por realizar a injeção do isocianato ao polioli diretamente no molde, já que a reação era muito rápida. O tempo de fim de reação, e tempo de toque livre medidos, também foram tomados como base para estipular o tempo de abertura do molde. Desta forma, a reação de espumação foi efetuada em molde fechado, e aberto após 3 minutos, de forma a garantir o término da reação.

3.2. Caracterização das espumas de poliuretano reciclado

3.2.1. Densidade aparente

Os resultados das medidas de densidade aparente em função da concentração de pó de poliuretano nas amostras são apresentados na Figura 22.

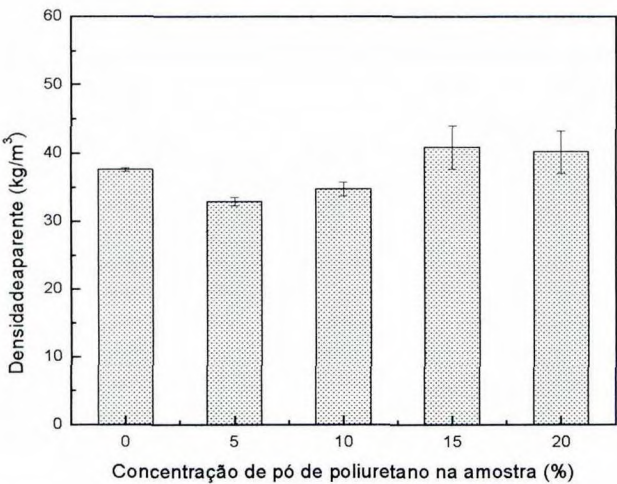


Figura 22. Densidade aparente em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm.

Todas as amostras preparadas por mistura mecânica mostraram valores de densidade aparente variando entre 33 e 41 kg/m³. Estes valores encontram-se um pouco abaixo dos especificados pelo fabricante (COIM Brasil LTDA) para espuma de PU injetada: 55 - 60 kg/m³. Estas diferenças devem-se provavelmente ao processo manual (mistura mecânica) onde o volume de isocianato injetado à mistura não pode ser tão bem controlado como em processos industriais (injetoras programáveis). Os valores de densidade não sofreram variações significativas, quando da obtenção de espumas contendo pó de poliuretano, em relação à espuma não carregada.

3.2.2. Dureza Shore

Como pode ser observado na Figura 23, todas as amostras apresentaram valores de dureza Shore A um pouco abaixo do valor especificado para este sistema pelo fornecedor (COIM Brasil LTDA): 55 a 60 cN. Como descrito anteriormente, estas diferenças devem-se ao processo de espumação manual, no qual o volume de isocianato injetado, bem como a temperatura do molde durante a reação, não podem ser tão bem controlados como no processo industrial. Foi observado que a presença de pó de poliuretano não modifica significativamente os valores de dureza Shore A das amostras recicladas, em relação ao valor medido para a amostra não carregada, permanecendo todos os valores de dureza Shore A em uma escala de 42 a 48 cN.

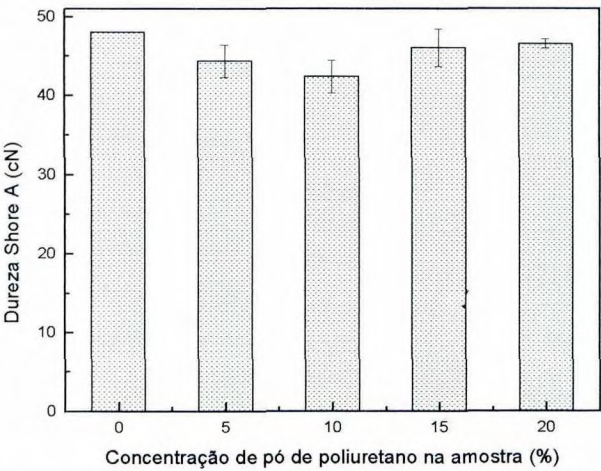


Figura 23. Dureza Shore A em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm.

3.2.3. Ensaios de Abrasão

Os resultados da resistência à abrasão em relação à concentração de pó de poliuretano nas amostras são mostrados na Figura 24.

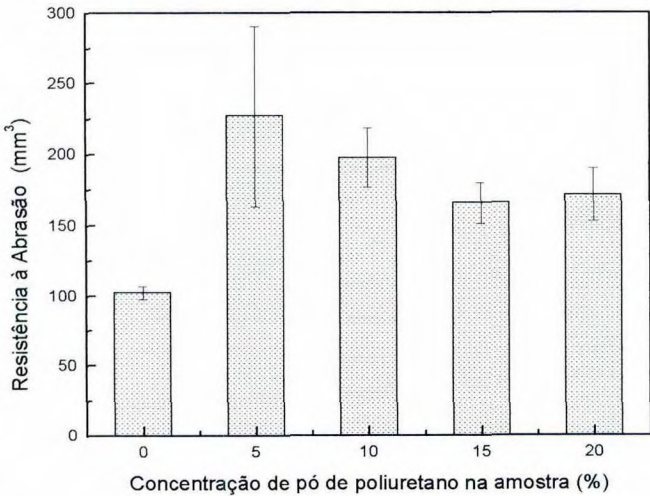


Figura 24. Resistência à abrasão em função da concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria do pó de poliuretano: 0,297 mm.

Assim como observado nos ensaios de densidade e dureza Shore A, as amostras de poliuretano não carregadas apresentaram valores de resistência à abrasão abaixo do valor especificado pela empresa fabricante das matérias-primas (resistência à abrasão para PU injetado: 200 mm³). Os resultados experimentais indicam que o processo em escala de laboratório necessita sofrer modificações, de modo a obter-se maior controle, tanto do volume de injeção dos componentes, quanto da temperatura reacional.

As amostras contendo pó de poliuretano (de 5 a 20%_{p/p}) apresentaram uma maior resistência à abrasão que a amostra não carregada, provavelmente devido a uma maior estabilidade gerada no sistema. Esta pode ser ocasionada pela menor quantidade de reagentes virgens presentes nas misturas (recicladas). Ao mesmo tempo, o pó exerce provavelmente uma função estrutural, na rede formada. Misturas contendo baixa concentração de pó de poliuretano (por ex. 5%_{p/p}) apresentaram maior resistência à abrasão do que o poliuretano não carregado. Observou-se uma diminuição de até 24,53% na resistência à abrasão quando a concentração do pó de poliuretano foi aumentada de 5%_{p/p} até 20%_{p/p}. Esta diminuição deve-se ao fato de uma maior tendência à aglomeração das partículas de PU e maior dificuldade de homogeneização da mistura (mecânica) quando presentes em alta concentração. Entretanto, mesmo nesta concentração, os valores de resistência à abrasão ainda apresentaram-se maiores que os do poliuretano não reciclado.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos sistemas de poliuretano contendo diferentes concentrações de pó de poliuretano pode ser observada na Figura 26.

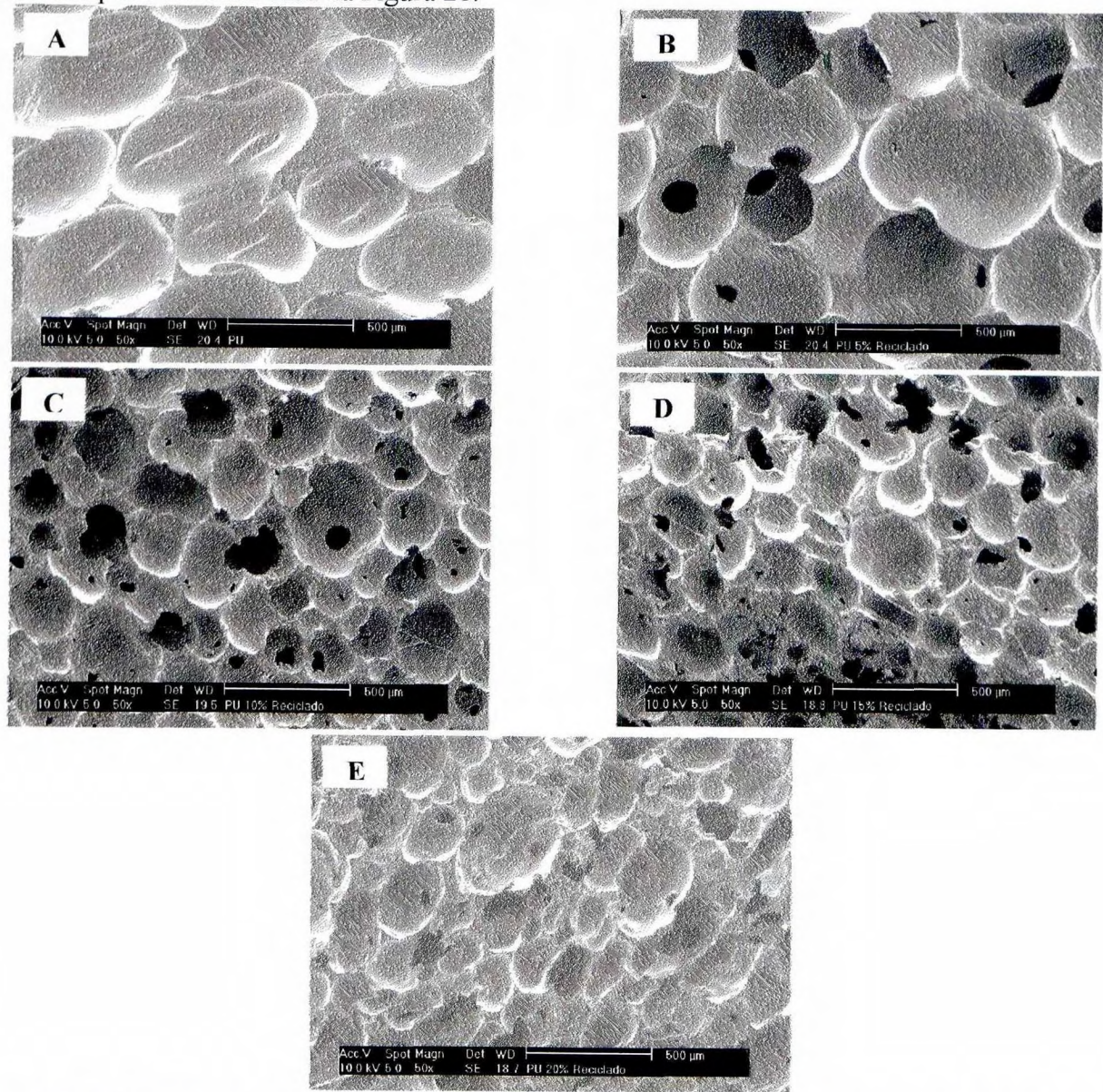


Figura 25. Micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de sistemas de poliuretano contendo: A) 0%_{p/p}; B) 5%_{p/p}; C) 10%_{p/p}; D) 15%_{p/p}; E) 20%_{p/p} de pó de poliuretano (granulometria: 0,297 mm).

O sistema de poliuretano não-carregado (Figura 25-A), não apresenta fraturas ou defeitos, indicando que o processo de espumação manual permite a formação da estrutura celular homogênea, com células de ~ 400 μm de diâmetro. A amostra contendo 5%_{p/p} de pó de poliuretano (Figura 25-B), apresenta células de tamanho similares às do poliuretano não reciclado, porém de formato um pouco mais irregular. Alguns vazios são observados, indicando a presença das partículas de pó (provavelmente destacadas da matriz durante o corte da amostra). Nas micrografias das amostras contendo maiores concentrações (de 10 a 20%_{p/p}) de pó de poliuretano (Figura 25-C, -D, -E) observa-se que, a presença do pó de PU exerce influência no tamanho e formato das células na estrutura. As células formadas são um pouco menores (com diâmetros de ~ 200 a 300 μm) do que aquelas da amostra não carregada, e o formato das mesmas é mais irregular à medida que a concentração de pó

nas amostras é aumentada. Nestas amostras, aglomerados do pó de poliuretano podem ser observados preenchendo as cavidades e paredes celulares.

Na Figura 26, pode ser observada a morfologia da seção transversal de amostras de poliuretano preparadas com 20%_{p/p} de pó de PU de diferentes granulometrias. Observa-se que à medida que o tamanho de partícula é aumentado, a heterogeneidade e os defeitos nas células aumentam. Ou seja, a granulometria do pó de poliuretano exerce forte influência sobre o processo de formação da estrutura celular. É de se esperar, portanto, que amostras preparadas com partículas de granulometrias maiores que 297 µm apresentem propriedades mecânicas mais pobres do que aquelas contendo menor granulometria. Deve ser considerado, entretanto, que as amostras contendo pós com diferente tamanho de partícula foram preparadas em condições extremas, ou seja, na maior concentração de pó de PU estudada (20%_{p/p}) com o intuito de observar de forma mais evidente a influência do tamanho de partícula na morfologia, e posteriormente, nas propriedades mecânicas destes materiais.

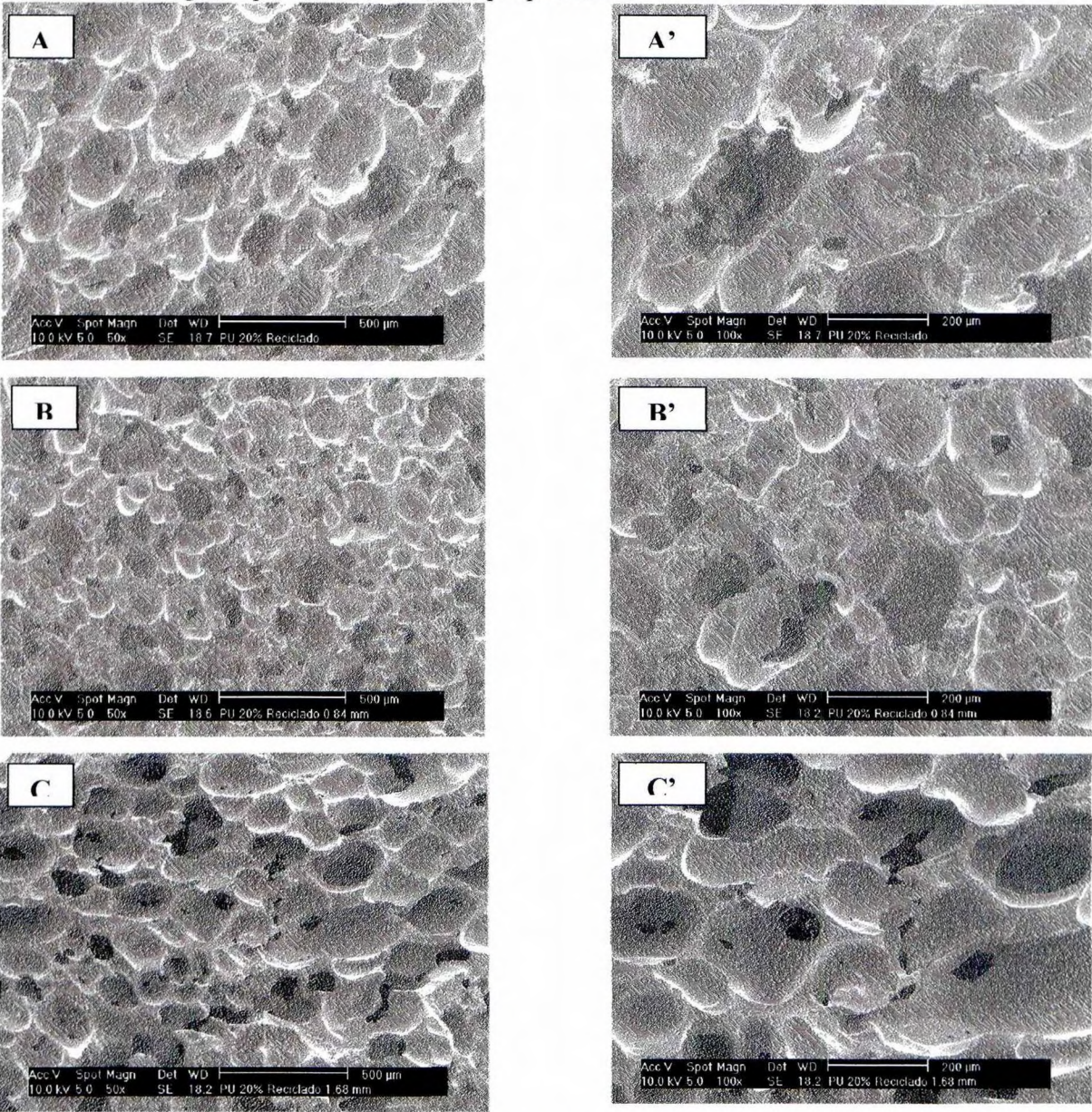


Figura 26. Morfologia da seção transversal de sistemas de poliuretano reciclado contendo 20%_{p/p} de pó de poliuretano de granulometrias: A e A') 0,297 mm; B e B') 0,84 mm; C e C') 1,68 mm.

3.2.5. Ensaios de tensão vs deformação

As propriedades de tensão de resistência máxima, deformação específica na ruptura e módulo de Young dos sistemas de poliuretano, poliuretano reciclado contendo de 0 %_{p/p} a 20%_{p/p} de pó de poliuretano e sistemas contendo 20%_{p/p} de pó de poliuretano com granulometrias entre 0,297 mm e 1,68 mm, foram determinados através de ensaios de tensão vs deformação.

Os resultados obtidos para os diversos sistemas analisados, encontram-se ilustrados nas Figuras 27 e 28.

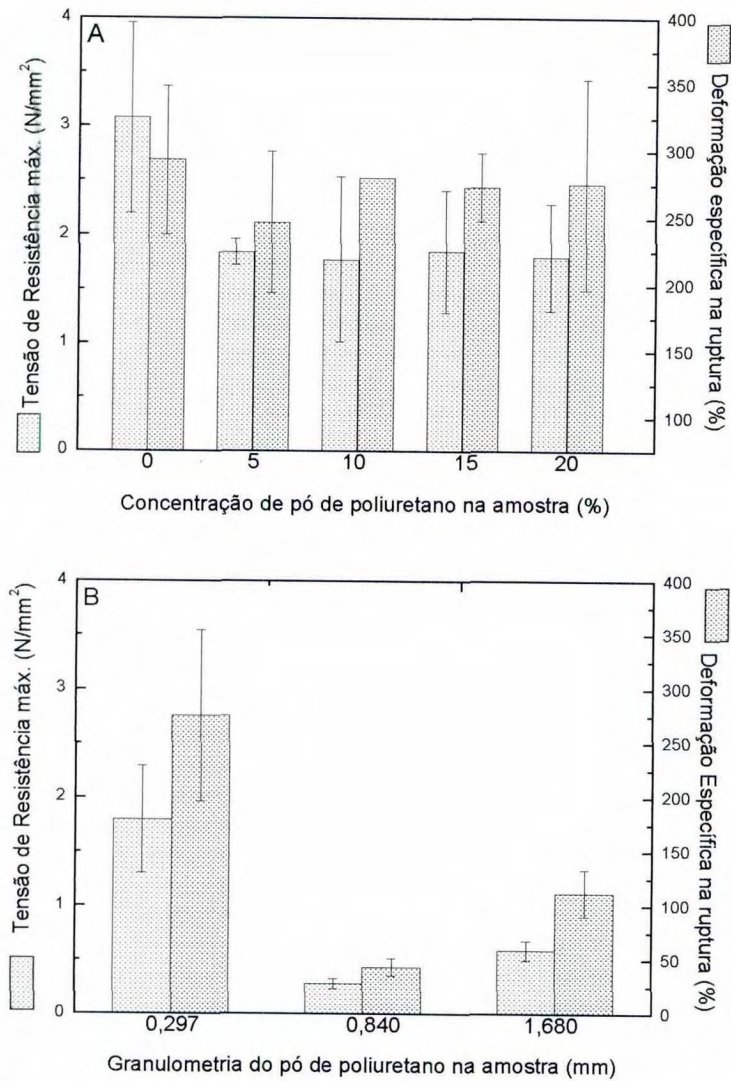


Figura 27. Tensão máxima de resistência e deformação específica na ruptura em função de: A) Concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema (granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema (concentração: 20 %_{p/p}).

As amostras de poliuretano não-recicladas apresentaram valores de tensão de resistência máxima ($\sim 3 \pm 0,8 \text{ N/mm}^2$) e de deformação específica na ruptura ($\sim 293 \%$) menores do que os valores especificados pelo fabricante (COIM Brasil LTDA) para este sistema ($\sim 8 \pm 2 \text{ N/mm}^2$ e $>500 \%$, respectivamente).

Em misturas físicas poliméricas ou compósitos poliméricos, o valor de tensão de resistência máxima, medido em ensaios de tensão vs deformação depende da adesão entre as fases da mistura²⁶.

Se a adesão entre fases não é perfeita, há tendência de ocorrerem fissuras ou rupturas na amostra originadas na região interfacial, pois a baixa aderência torna essa região fraca.

Logo, as composições contendo pó de poliuretano apresentam menor tensão de resistência máxima do que a matriz de poliuretano não carregada, pois as células formadas são mais suscetíveis a apresentarem imperfeições nas partículas durante a síntese. Observou-se que a tensão de resistência máxima e a deformação específica na ruptura sofrem maior influência do tamanho de partícula do pó de poliuretano reciclado do que da concentração do mesmo na amostra.

As amostras contendo de 5 %_{p/p} a 20%_{p/p} de pó de poliuretano apresentaram valores de tensão de resistência máxima e deformação específica na ruptura praticamente constantes (Figura 27A), enquanto que nas amostras contendo a mesma concentração de pó (20%_{p/p}) porém com granulometrias aumentando de 0,297 mm a 1,680 mm (Figura 27B) observou-se uma diminuição drástica nestas propriedades.

Na Figura 28A e 28B estão representados os Módulos de Young (Módulo de elasticidade) em função da concentração de pó de poliuretano e de granulometrias diferentes.

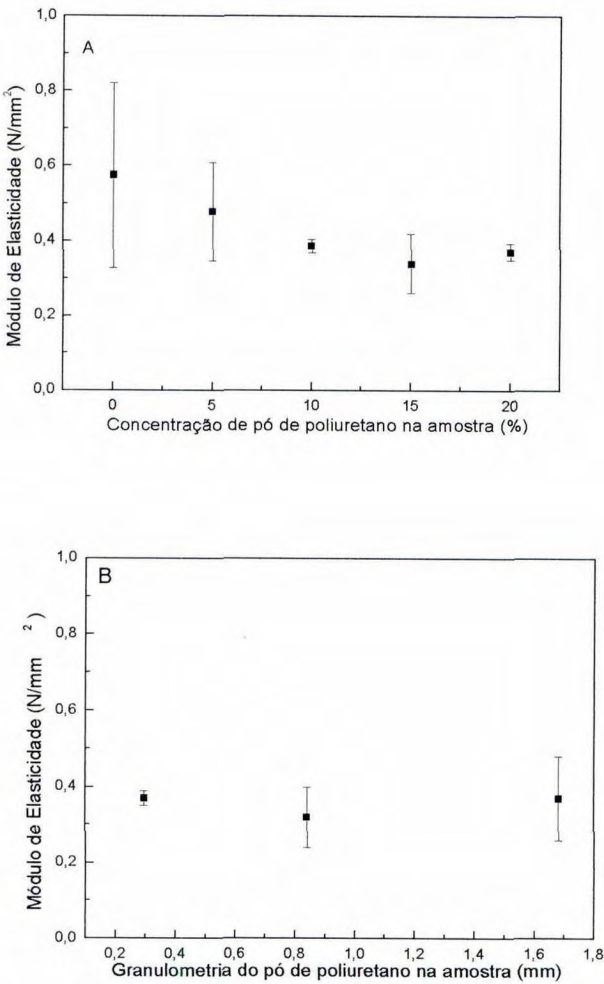


Figura 28. Módulo de elasticidade em função de: A) Concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. Granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema na concentração de 20 %_{p/p}.

Observou-se que o Módulo de Young (Figura 28A), sofre um decaimento exponencial à medida a concentração de pó de poliuretano nas amostras foi aumentada. Ou seja, amostras contendo pó de poliuretano tornam-se menos rígidas, fato que foi também constatado pela diminuição da tensão máxima de resistência.

Nas amostras com granulometrias diferentes (Figura 28B) o valor do módulo de Young não sofreu variações significativas.

3.2.6. Testes de resistência ao rasgamento

Os resultados obtidos para o ensaio de resistência ao rasgamento, em função da concentração e do tamanho de partículas de pó de poliuretano nas amostras podem ser observados na Figura 29A e 29B.

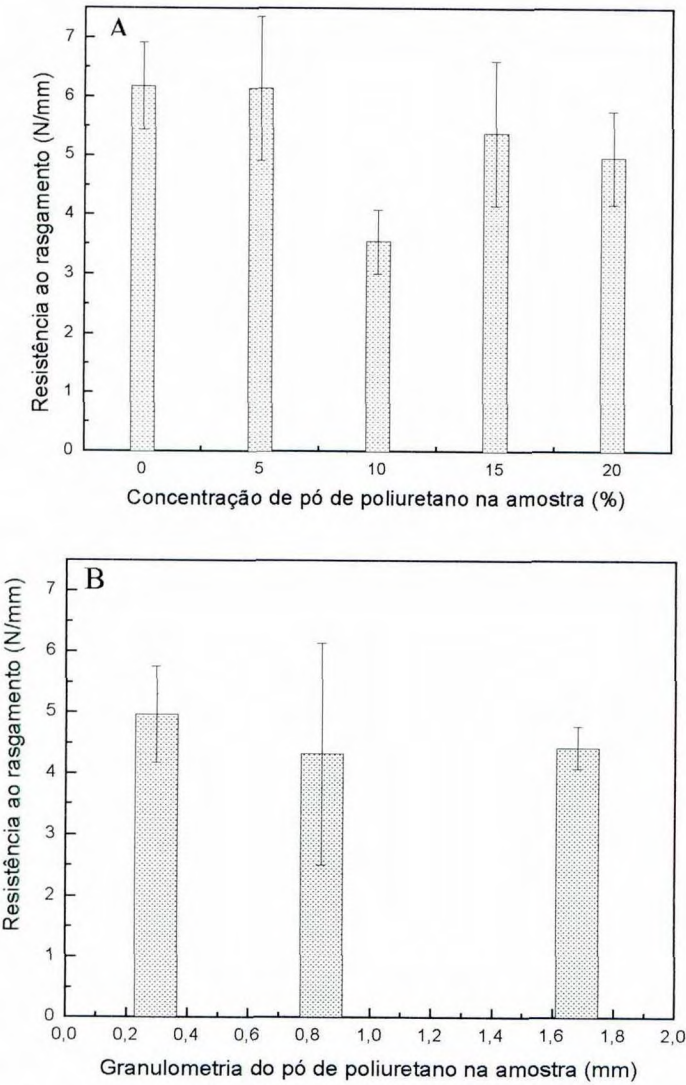


Figura 29. Resistência ao rasgamento dos sistemas de poliuretano em função de: A) concentração de pó de poliuretano adicionado ao sistema. (Granulometria: 0,297 mm); B) granulometria do pó de poliuretano adicionado ao sistema na concentração de 20 %_{p/p}.

Com o aumento da concentração de pó de poliuretano pode-se observar um decréscimo da resistência ao rasgamento, de até 19,61% para amostras contendo até 20%_{p/p} de pó de poliuretano, em relação à amostras não recicladas (Figura 29A). Um comportamento similar pôde ser observado em

amostras recicladas contendo pós de poliuretano com diferentes granulometrias. A resistência ao rasgamento sofreu uma diminuição de 4,96 N/mm a 4,43 N/mm quando a granulometria foi aumentada de 0,297 mm a 1,680 mm.

3.2.7. Ensaios de histerese mecânica

Os resultados para o ensaio de histerese mecânica e tensão a 50% de alongamento podem ser observados na Figura 30, onde os resultados apresentam uma média aritmética com o respectivo desvio-padrão, como ilustrado abaixo.

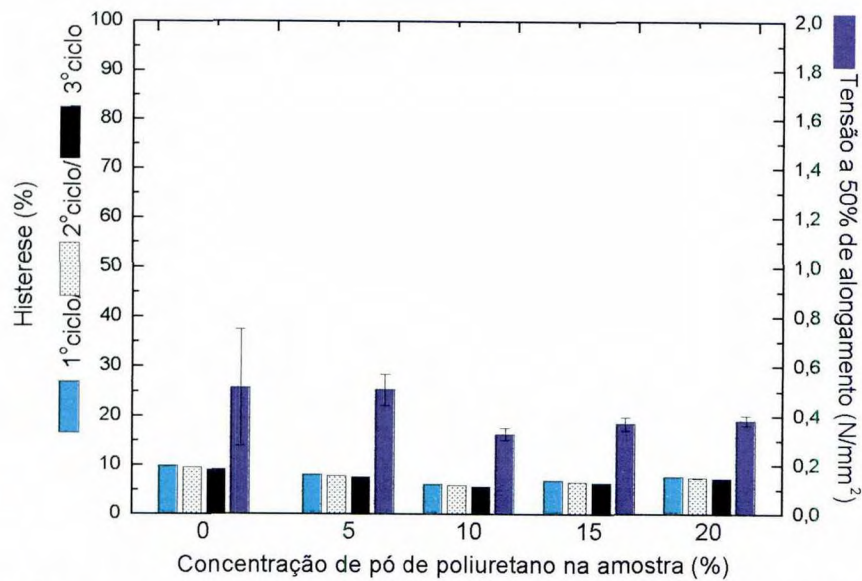


Figura 30. Histerese mecânica (%) e tensão a 50% de alongação (N/mm²) para sistemas de poliuretano reciclado contendo de 0%p/p a 20%p/p de pó de poliuretano. Granulometria: 0,297 mm.

Os valores de histerese e de tensão a 50% de alongamento são propriedades empregadas como uma medida da dissipação de energia e do reforço a médio alongamento, respectivamente. Estas propriedades são mostradas em função da concentração de pó de poliuretano na Figura 30. A histerese foi determinada pela razão entre a energia dissipada (diferença de energia para tração e contração), e a energia de tração. Foram efetuados no mínimo 3 ciclos partindo-se de tensão zero até 50% de deformação e retornando à tensão zero. A histerese para o 1ª ciclo é maior que para o 2ª e o 3ª ciclos para qualquer uma das composições estudadas, devido a que a parte estática da rede de células formadas é destruída no alongamento. A histerese para os compostos carregados com pó de poliuretano para o 2ª e 3ª ciclos mantêm praticamente os mesmos valores que o sistema de poliuretano não carregado.

Observou-se também que a tensão a 50% de alongamento sofreu uma diminuição de até 25,67% para amostras contendo 20%p/p de pó de poliuretano em relação à amostra não reciclada. Este comportamento indica que presença de pó de poliuretano na amostra provoca uma diminuição do reforço a médio alongamento nas amostras recicladas, corroborando os resultados obtidos para a tensão de resistência máxima e módulo de Young.

4. Conclusão

Com os resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- Os valores de densidade aparente das amostras de poliuretano recicladas encontram-se numa escala de 33 a 41 kg.m⁻³. Esta propriedade não sofreu variação significativa em relação à concentração de pó de poliuretano nas amostras.
- Observou-se que os valores de dureza shore A das amostras de poliuretano reciclado, permaneceram praticamente constantes numa escala de 42 a 48 cN, independentemente da concentração de pó de poliuretano presente na amostra.
- Amostras contendo diferentes concentrações de pó de poliuretano (5%_{p/p} a 20%_{p/p}) apresentaram uma maior resistência à abrasão do que a amostra de poliuretano não carregada. Este comportamento pode estar sendo ocasionado pela menor quantidade de reagentes virgens que atuam nas misturas (recicladas), além disso, o pó de poliuretano pode estar exercendo uma função estrutural na rede formada. Em amostras contendo as maiores concentrações de pó de poliuretano (20%_{p/p}), observou-se uma diminuição de até 24,53% na resistência à abrasão, provavelmente devido a maior tendência de aglomeração das partículas e à deficiência na homogeneização da mistura.
- As composições contendo pó de poliuretano apresentaram menor tensão de resistência máxima do que a matriz de poliuretano não carregada. Observou-se que a tensão de resistência máxima e a deformação específica na ruptura sofrem maior influência do tamanho de partícula do pó de poliuretano do que da concentração do mesmo na amostra. As amostras contendo 5 %_{p/p} a 20%_{p/p} de pó de poliuretano apresentaram valores de tensão de resistência máxima e deformação específica na ruptura praticamente constantes, enquanto que nas amostras de 0,297 mm a 1,680 mm observou-se uma diminuição drástica nestas propriedades. Constatou-se que o módulo de elasticidade sofreu um decaimento exponencial à medida que a concentração de pó de poliuretano na amostra foi aumentada.
- Com o aumento da concentração de pó de poliuretano, pode-se observar um decréscimo da resistência ao rasgamento, de até 19,61% para amostras contendo até 20%_{p/p} de pó de poliuretano, em relação a amostras não recicladas. Um comportamento similar pôde ser observado em amostras recicladas contendo pós de diferentes granulometrias.
- A histerese para os compostos carregados com pó de poliuretano para o 2º e 3º ciclos manteve praticamente os mesmos valores que o sistema de poliuretano não carregado (~ 7–9 %). Observou-se também que a tensão a 50% de alongamento sofreu uma diminuição de até 25,67% para amostras contendo 20%_{p/p} de pó de poliuretano em relação à amostra não reciclada. Este comportamento indica que a presença de pó de poliuretano nas amostras recicladas provocou uma diminuição de efeito de reforço a médio alongamento.
- Em relação à morfologia, as amostras recicladas contendo baixas concentrações de pó de poliuretano (2%_{p/p}) apresentaram estrutura celular semelhante à amostra de poliuretano não reciclado.

Algumas imperfeições (vazios) foram observadas devido à presença das partículas de poliuretano. As células formadas são um pouco menores (com $\varnothing \sim 200$ a $300 \mu\text{m}$) do que as da amostra não carregada, e o formato das mesmas é mais irregular à medida que aumenta a concentração de pó na amostra. À medida que o tamanho de partícula do pó de poliuretano é aumentado, a heterogeneidade (imperfeições) nas células aumentam. Ou seja, a granulometria do pó de poliuretano exerce forte influência sobre o processo de formação da estrutura celular.

- Os resultados obtidos até o momento são estudos preliminares e mostraram-se satisfatórios na identificação dos principais fatores de controle do processo de reciclagem. Constatou-se que o processo em escala de laboratório necessita sofrer modificações, a fim de obter-se um maior controle sobre o volume de injeção dos componentes e a temperatura reacional, uma agitação mais potente para obter melhor homogeneização, além de adequar a formulação para a máquina de derrame, entre outros. Sobretudo pode-se afirmar que a reciclagem mecânica é viável economicamente, além de resolver um grave problema ambiental.

5- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. VILAR, W. D.; **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 2002, Ed. Nº 3.
2. SAUNDERS, K. J.; **Organic Polymer Chemistry**, (EUA) Chapman and Hall LTDA, 1988, Ed. Nº 2.
3. BAYER, **Apostila de Injeção de Poliuretanos**, material fornecido pelo CTCCA,
4. INTERNET: <http://www.bayer.com.br>
5. Revista TECNICOURO, volume 25, nº 196, pg. 42-60.
6. Revista TECNICOURO, volume 24, Nº 7.
7. INTERNET: <http://www.fujiwara.com.br>
8. MUSCHALLE, R. Development of a Production Concept for 2-Layer Shoe Soles made of a rubber Outsole and a PU Midsole by Direct Bonding of the Materials. Alemanha, 2002. Masters of Science (MSc) Thesis, University of Applied Sciences.
9. DIETER, E. G.; **Metalurgia Mecânica**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S. A., 1981, Ed. Nº 2.
10. ISOPA (European Isocyanate Producers Association, BING (Federation of European Polyurethane Foam Block Manufacturers) e EUROMOULDERS (European Association of Manufacturers of Moulded Polyurethane Parts for the Automotive Industry).
11. Isopa Fact Sheet "Feedstock recycling", june 2001.
12. Isopa Fact Sheet "Chemolysis", june 2001.
13. RASSHOFER, W.; **Chemical Recycling of Polyurethane**, ®Plastics in End-of-life Vehicles, 2002. (<http://www.plastics-in-elx.org>).
14. Isopa Fact Sheet "Energy Recovery", june 2001.
15. RASSHOFER, W.; **Chemical Recycling of PU foam**, ®Plastics in End-of-life Vehicles, 2002. (<http://www.plastics-in-elx.org>).
16. Isopa Fact Sheet "Regrind/powdering", june 2001.
17. Isopa Fact Sheet "Compression Moulding", june 2001.
18. Isopa Fact Sheet "Adhesive Pressing/Particle Bonding", june 2001.
19. Isopa Fact Sheet "Re-use of Particles", june 2001.
20. DIN 55543 – Teste de materiais de poliuretano (PUR) Semi-rígidos com células integrais – Materiais para solas e partes da sola, fevereiro 1979, Alemanha.

21. Catálogo Técnico COIM – Sistema de Poliuretano de dois componentes Ed. Nº 1, 27/05/2003.
22. DIN 53420 – Teste de materiais celulares, determinação da densidade aparente.
23. DIN 53505 – Testing of elastomers; Shore A and D hardness Test; Agosto 1973, Alemanha.
24. DIN 53516 – Testing of rubbers and elastomers, determination of abrasion resistance. Janeiro 1977, Alemanha.
25. DIN 53504 – Testing of Elastomers; determination of ultimate tensile strength, elongation at failure and stress values obtained in a tensile test ; Agosto 1975, Alemanha.
26. LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E.; **Caracterização de Polímeros**, Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2001, Ed. Nº 1.
27. DIN 53507 - Testing of Elastomers; Determination of tear growth resistance; strip specimen. Julho 1974, Alemanha.
28. DIN 53837 – Testing of textiles, tensile test for testing the elastic behaviour, single and plied yarns from elastofibers, repeated tension stresses between constant elongation limits. Agosto 1981, Alemanha.
29. SILVERSTEIN, R. M.; MORRIL T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, New York, John Wiley & Sons Inc, 1974, Ed. Nº 3.
30. BOWER, D. I.; MADDAMS, W. F.; **The vibrational spectroscopy of polymers**, Austrália, Cambridge University Press, 1989, Ed. Nº 1.
31. GANTER, M.; GRONSKI, W.; SEMKE, H.; ZILG, T.; THOMANN, C.; MÜHLHAUPT, R. Surface-compatible layered silicates. A novel class of nanofillers for rubbers with improved mechanical properties. *Kautschuk gummi kunststoffe*, 54, 4, 166-171.

6. Anexos

	Teste de Materiais de Poliuretano (PUR) Semi-Rígidos com Células Integrais Materiais para Solas e Partes da Sola	DIN 53 543
--	---	-----------------------------

1 Propósito e âmbito de aplicação

A presente norma dispõe sobre métodos de teste para testar amostras de lâminas de materiais de poliuretano PUR semi-rígidos com células integrais (ver Seção 3). Os valores característicos determinados de acordo com os métodos de teste desta norma sobre às amostras testadas (ex. ambos tirados das lâminas de amostras conforme a Seção 5.1 e de peças adequadamente acabadas) não podem ser diretamente transferidos para peças aleatoriamente formadas e acabadas de materiais de poliuretano semi-rígidos com células integrais. Os valores característicos podem depender altamente da distribuição da densidade no sentido de espessura e da geometria de formação do produto. A distribuição de densidade é, por sua vez, altamente influenciada pelas condições de fabricação (ex. temperatura de formação e molde). Portanto, a fabricação de lâminas de amostras de acordo com a Seção 5.1 é indicada para teste de comparação. Os métodos de teste utilizados são modificados levando em conta as características de materiais específicos. Um teste de acordo com esta norma cumpre com as modificações estipuladas aos métodos de teste indicados.

~ DIN 53 504

– DIN 53 507

– DIN 53 516

DIN 53 522 Parte 3

DIN DIN 53 570

DIN 53 578

*) No momento sendo revisada

3 Termos

Um material celular integral é um material de acordo com a normal DIN 7726 Parte 1*) com

tras, orientações para o preparo. Testes de elastômeros; determinação de resistência máxima à tração (estiramento, tensão), resistência ao estiramento, valores de fadiga e alongamento em falhas obtidos em um teste de tração. Testes de elastômeros; determinação de resistência à propagação do rasgo; amostras de tiras. Testes de borracha e elastômeros; determinação de abrasão. Testes de borracha e elastômeros; testes de flexão permanente; determinação da resistência ao crescimento do rasgo. Testes de materiais celulares macio-elásticos; determinação de dimensões lineares. Testes de materiais celulares macio-elásticos; testes de cura.

2 Outras Normas Relevantes

DIN 7726 Parte 1*)	Materiais celulares, Definições, classificação.
DIN 50014	Atmosferas, e seus usos técnicos; atmosferas padrão.
DIN 53420	Teste de materiais celulares, determinação da densidade aparente.
DIN 53 502	Testes de elastômero e de tecidos revestidos com elastômeros, teste de amos-

uma zona em suas margens que, devido ao processo de formação, possui maior densidade [(aproximadamente a densidade da base polimérica (não espumosa)] do que a parte interna.

Nota: Ver norma DIN 7726 Parte 1: Materiais celulares, definições, classificação para terminologia dentro do campo material celular.

4 Designação do Método

Teste DIN 53543 79

Termo _____!

Número principal DIN ____!

Dois últimos Dígitos
do ano de emissão _____!

5 Produção e condicionamento de Lâminas para Amostras

5.1 Produzir lâminas para Amostras

É utilizado um molde para fazer lâminas para amostras. A cavidade de carregamento do molde deve ser 200 x 200 x 10 mm. Para fins de desenho adequado, deve-se assegurar que sejam produzidas lâminas da amostra com espessura de 10 + ou - 0.5 mm. O calor dos moldes nas superfícies de conformação deve assegurar a distribuição de temperatura, conforme o que foi acordado entre o fabricante e o processador para obter uma distribuição de densidade reproduzível. As lâminas da amostra são preferencialmente feitas através de derrame dentro do molde aberto moldado horizontalmente. Após o derrame, o tampa é colocada adequadamente e então selada. O lado da tampa deve ser marcado nas lâminas de amostra. Dependendo das condições de operação, as lâminas de amostra também podem ser feitas por injeção dentro de um molde fechado moldado horizontalmente. O sentido (direção) de preenchimento da mistura deve ser indicado na lâmina de amostra.

Para obter resultados comparáveis quando testar os diferentes sistemas, as lâminas de amostras deverão ser produzidas num raio de densidade correspondente às condições práticas.

São preferíveis as seguintes disposições:
450 a 550 kg/m³ ou
580 a 620 kg/m³.

5.2 Condicionamento

Após a fabricação, dois modelos apropriados poderão ser tirados das lâminas logo após o condicionamento por 3 horas a uma temperatura de 70°C, e após o condicionamento por 24 horas sob condições climáticas normais de acordo com a norma DIN 50 014 - 23/50.2, se o condicionamento ocorrer a uma temperatura ambiente de 15 a 35°C, de acordo com a norma DIN 50 014, as amostras de teste poderão ser tiradas logo após 72 horas depois da fabricação. Em casos arbitrários, o condicionamento é desenvolvido exclusivamente por 72 horas em uma atmosfera padrão de acordo com a norma DIN 50 014 23/50.2

5.3 Preparação das amostras para teste

As amostras para teste poderão ser removidas da lâmina de amostra por serramento e estampagem. As amostras fornecidas para teste de tração e abrasão devem ser apenas produzidas com uma apropriada ferramenta de corte (ferramenta para estampar) de acordo com a norma DIN 53 502. As amostras para o teste de tração, de propagação, de rasgadura, e teste de abrasão devem ser tiradas do fundo da lâmina, divididas em 4mm. O lado da tampa da lâmina de amostra não pode ser utilizado para a remoção destas amostras de teste.

Parte da lâmina de amostra que não é dividida é utilizada para teste de dobradura alternada. As amostras preparadas para o teste correspondente devem ser novamente condicionadas por 24 horas numa atmosfera padrão de acordo com a norma DIN 50 014 - 23/50.2 antes do teste. Antes de preparar as amostras de teste, deve-se assegurar que as superfícies das lâminas de amostra estejam livres de componentes externos. Em casos arbitrários, o plano de amostra (plano de corte, ver figura 1) para as amostras de teste (da lâmina da amostra) deve ser anexado ao relatório do teste. As amostras em teste devem ser adequadamente designadas, por exemplo, de acordo com a numeração na figura 1, de modo que suas posições na lâmina de amostra sejam claramente definidas.

Amostras para teste:

1 a 4 para teste de tração

5 a 6 para o teste de fadiga por dobradura

7 a 8 para o teste de abrasão

9 a 10 para o teste de propagação do rasgo

Figura 1. Plano de corte, posição das amostras para teste na mesma lâmina de amostra.

NOTA: É recomendado o desenho de um plano de amostra para todos os testes de controle para assegurar a remoção reproduzível das amostras de teste da lâmina de amostra.

5.4 Relatório sobre a fabricação

A designação do fabricante do material e quaisquer desvios das condições de fabricação prescritas devem ser dada para cada lâmina de amostra.

5.5 Número, forma e dimensões das amostras para teste

O número, forma, comprimento e largura das amostras para teste, de acordo com a Seção 6 estão baseados as informações dadas nas normas, a menos que desvios especiais tenham sido especificados.

6. Métodos de Teste

Os testes são desenvolvidos numa atmosfera padrão, conforme disposto na norma DIN 50 014 – 23/50.2, a menos que detalhes do contrário sejam dados no que diz respeito aos métodos de testes individuais.

6.1 Resistência máxima à tração e alongamento em falhas

Estes itens são determinados nos testes de tração com base na norma DIN 53 504. No mínimo duas amostras de teste de cada das cinco diferentes lâminas do sistema devem ser testadas em cada caso. No momento em que forem determinadas as dimensões das amostras em teste, deverá ser feita devida anotação da norma DIN 53 570. No momento em que forem desenvolvidos os testes de tração, deverá ser utilizada uma barra de

teste S1 de acordo com a norma DIN 53 504, mas sua espessura deve ser de 4mm.

NOTA: Contrariamente à norma posterior, a estrutura da amostra de teste poderá ser irregular sobre a espessura.

A velocidade, quando da elaboração dos testes de tração é de 100 – 100 mm/min.

Se possível, deverá ser demarcada uma curva da troca da força de comprimento e isto sempre será necessário nos casos arbitrários.

6.2 Resistência à Cura

Cura numa temperatura – é elaborado teste de umidade atmosférica, de acordo com a norma DIN 53 578. Dos tempos e temperaturas dadas na norma DIN 53 578, são usados os seguintes: condicionamento durante 168 horas, temperatura de condicionamento 70°C sob as condições da norma DIN 53 578, edição de Fevereiro/94, Seção 3.2.2. O condicionamento é feito num recipiente selado em cima de água destilada. Contrariamente às condições dispostas na norma DIN 53 578, as amostras de teste devem ser secadas por 24 horas a uma temperatura de 70°C e depois condicionadas numa atmosfera padrão conforme norma DIN 50 014 – 23/50-2, por, no mínimo, 24 horas. As influências do processo de cura devem ser determinadas por meios de variações de uma propriedade conforme especificado na Seção 6.

6.3 Ensaio de flexão contínua

O ensaio de flexão contínua destina-se à avaliação da resistência de sistemas de PUR à formação de rasgos e rasgamento a partir do corte em desgaste dinâmico de flexão contínua. Através do ensaio de flexão contínua e o a este relacionado desgaste tração - alongamento na superfície dos corpos-de-prova é examinada a formação de rasgos e o rasgamento a partir de uma perfuração na zona de flexão do corpo-de-prova em relação ao número de ciclos de carga. Os corpos-de-prova são confeccionados em uma espessura de 10mm (dependendo do caso rebaixando) com um comprimento de 150mm e uma largura de 20mm das placas de teste fornecidas. Os corpos-de-prova são esmerilhados no lado da tampa e colados por baixo com material

sintético de palmilha (por exemplo: base celulose non woven) de 2mm de espessura. (Para a colagem devem ser utilizados adesivos apropriados para solados de PUR¹⁾). A colagem deve ser endurecida, após a compressão com uma deformação mínima das peças, por 24 horas em temperatura ambiente. Os corpos-de-prova, inclusive o material de palmilha, são perfurados na região da flexão em estado não fixado, estendido, no ponto de interseção das diagonais de superfície perpendicular ao eixo longitudinal com uma ferramenta de corte conforme DIN 53522 parte 3 (largura do buril - 2,03mm). O corpo-de-prova deve ser fixado de tal forma, que a perfuração fique na região de desgaste máximo de flexão.

Deve ser testado no mínimo um corpo-de-prova de 3 placas de teste diferentes de um sistema. O corpo-de-prova é conduzido, em um dispositivo adequado, de tal maneira que ele possa ser flexionado unilateralmente por um mandril com um raio de 15mm e um ângulo de flexão de 90°.

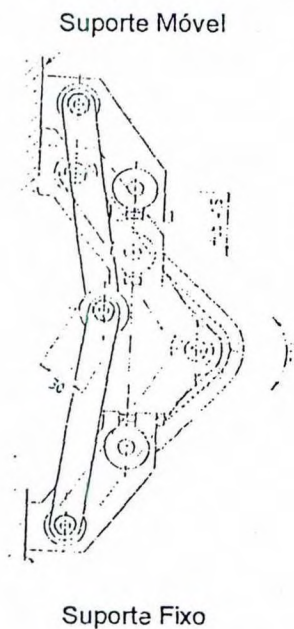


Figura 2 - Exemplo de um dispositivo de teste¹⁾ para o ensaio de flexão contínua

Nisto o lado colado do corpo-de-prova fica na zona de pressão. Partindo do estado estendido, o corpo-de-prova é submetido a esta deformação com movimentos de flexão constantes entre 125 e 150 ciclos/min.

Para a avaliação é verificado o alargamento da perfuração em até no máximo 30000 flexões com uma lupa medidora aplicável, que permite medir o comprimento do rasgo em 0,1mm. Para tal o aparelho é parado e o comprimento do rasgo na superfície do corpo-de-prova é medido em estado esticado sob ângulo máximo de flexão. No caso de corpos-de-prova quebrados devem ser indicado o ciclo de flexões com os quais o corpo-de-prova quebrou.

6.4 Teste de abrasão

A abrasão (perda de peso) é determinada com base na norma DIN 53 516. Diferente daquela norma, a amostra de teste é colada por meio de um adesivo apropriado com seu lado celular para um substrato, exemplo, uma madeira com um diâmetro $d \leq 16\text{mm}$ e altura de 10mm. A adesão ocorre de tal forma que a amostra de teste não é deformada. A espessura de revestimento da amostra é de $4 + \text{ou} - 0,3\text{mm}$. Diferente da norma DIN 53 516, a perda de peso Δm é dada em mg numa pressão de contato de 10N e trajeto de fricção de 40m. Devem ser tiradas duas amostras de teste, de cada cinco lâminas diferentes de amostra.

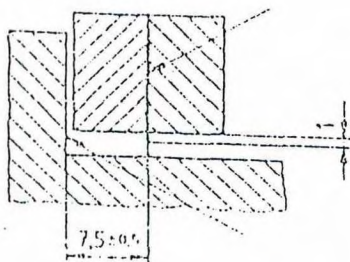
NOTA: O teste também pode ser feito sob uma pressão de contato de 5N e com uma trajetória de fricção de 40m por razões de comparações com outros grupos de material e resultados de testes práticos. Isto deve ser indicado no relatório de teste.

6.5 Resistência à Propagação do Rasgo

A resistência à propagação do rasgo de uma amostra perfurada é determinada com base na norma DIN 53 507. Diferente da norma que se acabou de mencionar, deve-se observar o seguinte: para amostras de $15 \times 100 \times 4 \text{ mm}$ foi dada uma perfuração de 20mm de comprimento no eixo longitudinal em uma extremidade (similar à figura 1 da norma DIN 53 507, editada em Julho de 1974). Aos 80 mm restantes, é feita ao final da perfuração, uma arranhadura de

1mm de profundidade no lado celular usando uma navalha apropriada (dispositivo de corte recomendado, ver Figura 3). Seguindo as condições prescritas, as amostras são grampeadas nos mandris da máquina de teste de acordo com a Figura 2 da norma DIN 53 507, edição Julho de 1974 e estiradas separadamente numa velocidade de 100 + ou - 10mm/min até que a amostra em teste frature-se. A força - é traçado diagrama de trajeto, e deste é determinada a força média de propagação do rasgo na seção de medidas.

Lâmina fixa



Margem de parada das amostras

Fig. 3 Possível esquema do dispositivo de corte.

6.6 Densidade

A densidade é determinada com base na norma DIN 53 423 sobre as lâminas de amostra originais sem fluxo e jito.

NOTA: Nos materiais celulares integrais, a "densidade" é o quociente do peso e volume total. Não é feito nenhum cálculo da diferença de distribuição de peso sobre o volume.

7 Relatório de Teste

Com referência a esta norma, o relatório de teste tem que dar:

- Designação do material
- Espessura das lâminas de amostra
- Condicionamento das lâminas de amostra
- Os valores de teste para cada propriedade testada (meios aritméticos e valores individuais)
- Onde aplicável, o plano de remoção (plano de corte) das amostras.
- Os desvios desta norma
- Data do teste

Explicações

Esta normal foi projetada pelo Grupo de Trabalho "Material para Sola de Calçado" do (Comitê Consultivo) Arbeitsausschuss FNM 437 "Prüfung von weich-elastischen Schaumstollen" (Teste de materiais celulares macio-elásticos). Ela contém definições de como os padronizados métodos de teste existentes devem ser modificados para permitir seu uso com materias para sola, ou materiais celulares integrais de poliuretano semi-rígido.

TESTE DE ELASTÔMEROS TESTE DE DUREZA CONFORME SHORE A E D

DIN
53 505

As relações com as recomendações publicadas pela ISO em ISO/R 808-1968, veja explicações:

1. Objetivo e Aplicação:

Este processo de testar permite a determinação rápida da dureza em amostras e produtos feitos de elastômeros. Os valores de medida são dependentes das características visco-elásticas, em especial do valor de tensão. O aparelho de teste de dureza Shore A pode ser aplicado com senso na gama de 10 até 90. As amostras mais duras serão testadas de forma melhor com o aparelho conforme Shore D. Caso haja necessidade de valores de medição mais exatos, para a gama intermediária é mais vantajoso usar dureza à pressão de esfera conforme DIN 53519 com a esfera de 2,5 mm de diâmetro; amostras mais macias são medidas de forma melhor com a esfera de 5 mm de diâmetro, amostras mais duras com aparelho de medição de dureza conforme DIN 53456.

2. Conceito

Sob dureza conforme Shore entendemos a resistência contra a penetração de um corpo de determinada forma mediante uma força de pressão definida. A escala de dureza abrange uma gama de 0 a 100, onde ao 0 corresponde o valor menor e ao 100 corresponde à maior dureza.

3. A forma e o preparo dos corpos-de-prova

3.1 O teste deverá ser realizado em corpos-de-prova não pré-solicitados mecanicamente. As superfícies de teste de no mínimo 30 mm de diâmetro devem ser lisas e planas. Corpos-de-prova Shore A devem ser cobertos finissimamente com talco na superfície de teste. A espessura das amostras deverá ser de no mínimo 6 mm. Material mais fino pode ser empilhado quando a espessura mínima pode ser conseguida com no máximo 3 camadas, das quais nenhuma pode ter menos de 2 mm; para tanto deve-se evitar inclusões de ar.

3.2 Medidas em produtos de formas das mais variadas são possíveis, no entanto, em especial quando o caso de superfícies curvas, serão necessárias indicações sobre o lugar da medição. Medidas e peças prontas cujas superfícies de teste desviam em suas dimensões das medidas indicadas no item 3.1, só poderão ser considerados como valores relativos para valores medidos sobre as mesmas condições e não como valores constantes da substância.

Shore A DIN 53505

Shore D DIN 53505

IR H D macio, alcance parcial
DIN 53519, esfera Ø 5 mm.

IR H D alcance parcial, normal
DIN 53519, esfera Ø 2,5 mm.

Dureza de pressão de esfera
DIN 53456

mais macio mais duro
← dureza →

Figura 1: A figura fornece uma visão geral sobre os limites de aplicação dos diferentes processos de medição de dureza, mas é indicado para cálculos de transformação. Explicações veja folha original da norma.

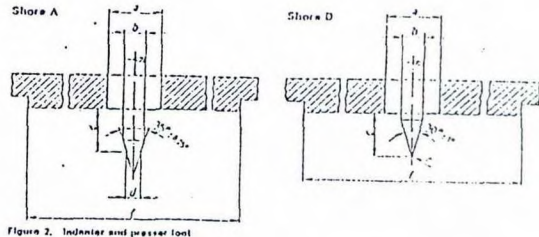


Figure 2. Indenter and presser foot

Figura 2: Corpo penetrante e superfície de apoio

a Ø (3,0 ± 0,10) mm

b Ø (1,25 ± 0,15) mm

c (2,50 ± 0,01) mm

d Ø (0,79 ± 0,01) mm

e (0,10 ± 0,01) mm

f Ø (16,0 ± 2,50) mm

4. Aparelhos de teste:

4.1 Os aparelhos de medição de dureza devem conformar-se às seguintes exigências e estar previstos com a denominação "Aparelho de medição de dureza conforme Shore A, DIN 53505 respectivamente". "Aparelho de medição de dureza conforme Shore D, DIN 53505" assim como o símbolo do produtor e o número de fabricação.

4.2 A escala dos aparelhos deve ser subdividida de 1 em 1 unidade de dureza com uma distância entre os traços de no mínimo 1 mm.

4.3 O corpo penetrante deve corresponder aos mostrados na figura 2.

4.4 As características de molejamento dos aparelhos de teste são medidos pela aplicação de forças sobre o corpo penetrante "a". Os valores exigidos das características das molas podem ser obtidos na tabela (são arredondados em 0,5 N (1 N = 0,102 Kp)).

4.5 Para um aparelho de medição de dureza um erro total de ± 1 unidade Shore A, respectivamente 1 unidade Shore D é permissível. Aparelhos que são usados para testes internacionais deverão ser constantemente aferidos pelo aplicador. Aparelhos com os quais são aplicados testes decisivos (accite a elaboração de atestados de materiais) devem ser avaliados anualmente por uma organização oficial de verificação conforme DIN 51300.

4.6 Aos aparelhos de medição de dureza conforme Shore pertence um dispositivo adicional que pode ser fixado no

aparelho e que permite uma fixação e pressionamento plano-paralelo com uma força de 12,5N (1,25Kp) com Shore A respectivamente 50N (5Kp) com Shore D.

4.7 Quando os testes deverão ser realizados com temperatura acima ou abaixo da temperatura ambiente, deverão ser usadas câmaras térmicas construídas de tal forma que o corpo-de-prova e a mesa do corpo-de-prova assim como o corpo penetrante e a superfície de apoio estejam na câmara térmica e o aparelho medidor de dureza esteja fora da câmara na temperatura ambiente. As medidas exigidas e as tolerâncias permissíveis nos itens 4.3 e 4.4 deverão ser mantidas em todas as temperaturas de testes.

5. Realização:

5.1 O teste deverá ser realizado a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e não antes do que 16 horas após a vulcanização. Caso seja necessário, poderão ser acordadas outras temperaturas de teste. Com temperaturas abaixo da temperatura ambiente, só será permitido um desvio de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ do valor exigido dentro do corpo-de-prova. Antes do teste os corpos-de-prova deverão ser adaptados à temperatura do teste na câmara térmica (veja item 4.7) por no mínimo 30 minutos.

Quando for testado o comportamento quanto ao armazenamento ao frio, deverão ser acordados os tempos de armazenamento no frio e as temperaturas de testes para corpos-de-prova.

5.2 Em cada corpo-de-prova deverão ser realizados no mínimo uma determinação em três lugares distintos. A distância dos lugares de medição deverá ser maior ou igual a 5 mm e estar a distâncias maiores do que 13 mm da borda do corpo-de-prova.

5.3 A superfície de apoio do medidor de dureza durante o teste é abaixada sem impactos até o apoio plano sobre o corpo-de-prova. Caso não possa ser utilizado o dispositivo adicional do item 4.6 quando forma e dimensões do corpo-de-prova o excluam, o aparelho de medição de dureza pode ser prensado à mão em forma correspondente. Devemos contar, no entanto, com uma maior insegurança nas medições. A não manutenção da plano-paralelidade entre corpo-de-prova e superfície de apoio do aparelho de medida poderá acarretar outras fontes de erros.

5.4 A dureza deverá ser lida três segundos após o toque entre a superfície de apoio do aparelho e o corpo-de-prova. Em corpos-de-prova com nítidas características de fluidez, também pode ser lido após um pressionamento mais prolongado (por exemplo após 15 segundos), no entanto o tempo de duração do pressionamento deverá ser indicado no relatório de testes.

6 Relatório:

No relatório deverá ser indicado mediante menção desta norma:

Valor mediano (veja DIN 53598 folha 1 (pré-norma)) em inteiros da unidade de dureza Shore em unidades inteiras de dureza Shore A ou Shore D. Quando corpos-de-prova tiverem valores localmente oscilantes, também os valores individuais.

Em casos especiais:

A temperatura de teste quando for diferente da de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$. Lugar das medições em corpos-de-prova com formato especial. Duração do pressionamento, temperatura de armazenamento e temperatura de teste quando for testado comportamento ao frio.

Outros desvios porventura existentes quanto a esta norma. Data do teste.

Exemplos:

Dureza Shore A 75 ou abreviado: 75 Shore A
67 até 69 Shore A a 28°C e 15 segundos
58 Shore A após 72 horas a -30°C

Em desenhos: Borracha, dureza (75 ± 5) Shore A (caso necessário adicionar conforme DIN 53505).

Tabela referente item 4.4:

Unidade de dureza Shore	Curso de penetração no corpo (mm)	Força de mola F	
		Shore A ± 4	Shore D $\pm 22,5$
0	$2,50 \pm 0,04$ 0,01	55,0	0
10	-----	130,0	445,0
20	-----	205,0	890,0
30	-----	280,5	1335,0
40	Característica linear	355,5	1780,0
50		430,5	2225,0
60		506,0	2670,0
70		581,0	3115,0
80		656,0	3560,0
90		731,0	4005,0
100	0	806,5	4450,0

TESTE DE BORRACHA E ELASTÔMEROS - DETERMINAÇÃO DA ABRASÃO

DIN
53 516

Relação com a norma internacional ISO 4649 - 1985 publicada pela International for Standardization (ISO), vide esclarecimentos.

1. Emprego e objetivo

O método de ensaio estabelecido nesta norma destina-se à avaliação da abrasão de elastômeros contra o desgaste por fricção. Ele é apropriado para ensaios comparativos, para o controle da uniformidade de artigos especificados, bem como para especificações; entretanto, os resultados deste método de ensaio só revelam de forma muito limitada o comportamento aos desgastes dos elastômeros na prática.

2. Definições

2.1 Abrasão A

A abrasão A em mm^3 consiste na perda de volume, segundo as condições estabelecidas neste método de ensaio, de um corpo-de-prova definido que se desloca, segundo uma trajetória de fricção determinada, sobre uma folha de papel esmeril de teste, com um índice de ataque definido (índice de ataque teórico) e exercendo uma pressão também determinada.

2.2 Índice de ataque S

O índice de ataque S em mg do papel esmeril de teste é a perda de massa de um corpo-de-prova definido de um elastômero de referência que se desloca sobre este papel nas condições estabelecidas pelo ensaio.

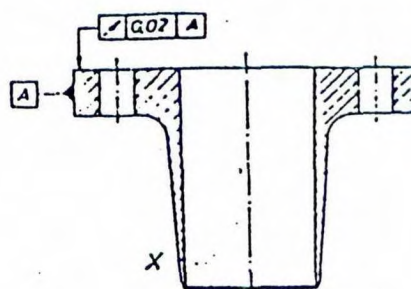
3. Breve descrição do método

Um corpo-de-prova do elastômero a ser analisado é deslocado numa determinada trajetória de fricção sobre um papel esmeril de teste sob força de compressão constante e com velocidade constante. O papel esmeril de teste encontra-se sobre um cilindro rotativo; determina-se a perda de massa do corpo-de-prova. O índice de ataque do papel esmeril de teste é determinado como perda de massa do elastômero de referência da mesma maneira e deve situar-se numa faixa estabelecida. A perda de massa do elastômero a ser analisado é convertida na perda de volume com o auxílio da densidade igualmente determinada, e a perda de volume é relacionada a um índice de ataque teórico.

4. Corpo-de-prova

4.1 Forma e preparação

Os corpos-de-prova têm uma forma cilíndrica com um diâmetro de $(16 \pm 0,2)$ mm e uma espessura de no mínimo, 6 mm. Os corpos-de-prova devem ser confeccionados por meio de uma lâmina circular temperada (figura 1).



Detalhe x

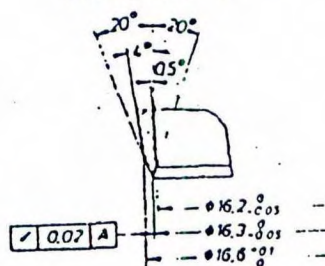


Figura 1 - Exemplo de uma lâmina circular satisfatória (medidas em mm)

Observação: O número de rotações da lâmina circular deve ser geralmente de cerca de 1000 min^{-1} , no caso de corpos-de-prova com dureza inferior a 50 IRHD*, será mais vantajoso aumentar a rotação. Durante o corte, o gume deveria ser umedecido com água, à qual tenha sido adicionado um lubrificante.

O corte vertical dos corpos-de-prova não é permitido. Entretanto, os corpos-de-prova podem ser vulcanizados em moldes. Se não se dispuser de qualquer corpo-de-prova com a espessura exigida, pode-se conseguir esta espessura mediante a colagem dos corpos-de-prova de no mínimo 2 mm de espessura sobre um corpo de base que possua uma dureza de pelo menos 80 IRHD*. Deve-se cuidar para que os corpos-de-prova não sejam desgastados até o corpo de base. No caso de pesquisar artigos acabados nos quais, por exemplo, esteja incorporado um tecido (como, por exemplo, correias transportadoras em borracha), o corpo-de-prova deverá, na medida do possível, ser retirado da totalidade da peça, incluindo o tecido. No caso de teste de abrasão sobre este tipo de corpo-de-prova, de deverá ter cuidado também aqui para não atingir nem a camada de adesivo nem a de tecido.

A determinação da densidade deve ser realizada na camada de elastômero a ser friccionada.

4.2 Número de corpos-de-prova

Devem ser realizados no mínimo 3, em caso de dúvida no mínimo 10, operações de ensaio. Para cada operação de ensaio é necessário 1 corpo-de-prova.

Com o elastômero de referência (vide item 5.3), podem ser realizadas 3 operações de ensaio com um corpo-de-prova.

5. Aparelho de ensaio e meio auxiliar de ensaio

5.1 Aparelho de ensaio

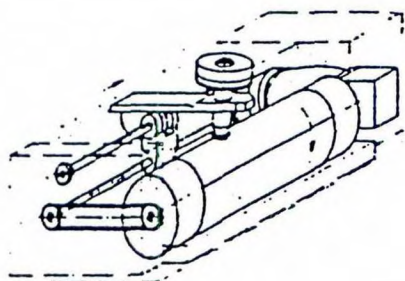


Figura 2 - Representação esquemática do aparelho de ensaio.

O aparelho de ensaio (vide figura 2) consiste, em princípio, de um cilindro giratório sobre o qual está fixado um papel esmeril de teste conforme item 5.2 e de um suporte de corpo-de-prova descolável lateralmente. As medidas a serem observadas estão indicadas na figura 3. O cilindro tem um diâmetro de $(150 \pm 0,2)$ mm e um comprimento de aproximadamente 500 mm.

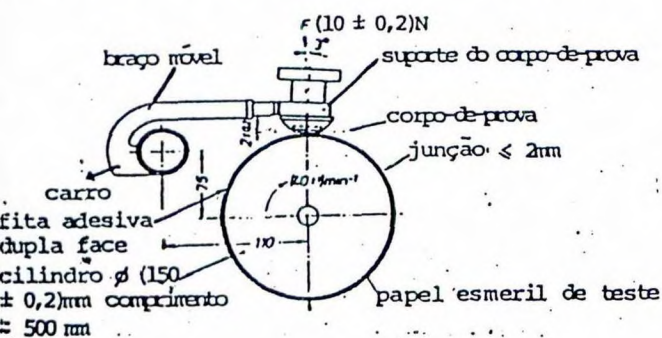


Figura 3 - Vista lateral do aparelho de ensaio

A rotação do cilindro é de $(40 \pm 1) \text{ min}^{-1}$; a direção de rotação está indicada nas figuras 2 e 3.

O papel esmeril de teste é fixado esticado com o auxílio de três tiras de fita adesiva dupla face (largura cerca de 50 mm, espessura $\leq 0,2$ mm, aplicadas por todo o comprimento do cilindro em três pontos distribuídos uniformemente pela circunferência. As extremidades do papel esmeril de teste são aplicadas sobre uma das três tiras de adesivo, na junta, sendo permitida uma fenda de no máximo 2 mm. Ao colar, deve-se obrigatoriamente observar a direção de movimento indicada no papel, eventualmente no verso.

O suporte de corpo-de-prova está fixado a um braço móvel, localizado numa guia, que permite movimento orientável. O eixo central do suporte de corpo-de-prova está inclinado em 3° na direção de movimento do cilindro em relação à vertical. O centro da superfície do corpo-de-prova a ser friccionada pode desviar ± 1 mm

de uma vertical sobre o eixo do cilindro. O peso do braço móvel e do suporte do corpo-de-prova é calculado de tal sorte que o corpo-de-prova seja pressionado sobre o papel esmeril com uma força F de $(10 \pm 0,2)$ N. O braço móvel bem como o suporte do corpo-de-prova devem trabalhar com ausência de vibrações.

O suporte do corpo-de-prova é constituído por uma abertura de fixação cilíndrica, cujo diâmetro pode ser modificado de, no mínimo 15,5 a 16,3 mm, e por um dispositivo que permite regular a $(2,0 \pm 0,2)$ mm a altura da parte do corpo-de-prova que emerge da abertura cilíndrica.

O braço móvel com o suporte de corpo-de-prova é movimentado lateralmente por um fuso. O avanço lateral é de cerca de 4,2 mm por rotação do cilindro. Desta forma, o corpo-de-prova somente é conduzido 4 vezes sobre o mesmo local do papel esmeril de teste.

A colocação do corpo-de-prova no início e a retira ao final da operação de ensaio fazem-se automaticamente. O percurso de fricção tem um comprimento de $(40 \pm 0,2)$ m, correspondendo a cerca de 84 rotações, sendo que espessura do papel esmeril de teste é levada em consideração com 1 mm. Em casos especiais, com grande perda de volume, pode trabalhar-se com meio percurso de fricção de $(20 \pm 0,1)$ m, correspondendo a cerca de 42 rotações.

Observação: para proteger o papel esmeril de teste e o suporte do corpo-de-prova contra danificação mútua recomenda-se um dispositivo que evita o contato destas duas peças.

5.2 Papel esmeril de teste

Como abrasivo utiliza-se um esmeril de corindo de grana 60, que é fixado sobre uma peça de sarja de ≥ 400 mm de largura e $(472,5 \pm 2,0)$ mm de comprimento. A espessura média do papel esmeril de teste é de 1 mm. No ensaio com elastômero de referência, conforme item 5.3 o papel esmeril de teste deve dar origem a um índice de ataque na faixa de 180 mg a 220 mg para 40 m de percurso de fricção.

Os papéis esmeril são produzidos com um índice de ataque consideravelmente maior¹⁾. Para obter papel esmeril de teste²⁾ a partir destes, estes deverão ser previamente desgastados com uma cavilha de aço em lugar do corpo-de-prova, por deslocamento de uma ou duas vezes, para que se situem na parte superior da faixa de índice de ataque exigido. Após o desgaste, o papel esmeril de teste deverá ser cuidadosamente limpo. A seguir devem ser realizadas duas operações de ensaio com o elastômero de referência. Por fim deve ser anotada a direção de movimento escolhida ao realizar o desgaste.

Pelo desgaste prévio também obtém-se resultados de abrasão mais uniformes. Dependendo das qualidades a serem analisadas, podem ser realizadas até várias centenas de ensaios com um papel esmeril de teste.

5.3 Elastômero de referência

A Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (BAM) (O Estabelecimento Federal de Pesquisa e Testes de Materiais) pode fornecer chapas de elastômeros de referência. Elas medem 8 mm x 116 mm x 182 mm e rendem cerca de 60 corpos-de-prova.

Se for realizada a produção própria das chapas de elastômeros de referência, deveria recorrer-se necessariamente, para a comparação, a uma chapa de elastômero de referência da BAM bem como controlar-se cuidadosamente a uniformidade da cada uma das chapas de elastômero e referência.

5.3.1 Composição da mistura

Tabela 1

Nº	Componentes da mistura	Percentual em massa
1	Borracha natural (SMR L)	100,00
2	2,2' - dissulfeto de dibenzotiazila (Vulcazit DM/ C)	1,2
3	N-isopropil-N'-fenil-p-fenil-enodiamina (Vulkanox 4010 NA)	1,0
4	Óxido de zinco tipo 1 (Branco de zinco G 9)	50,0
5	Negro de fumo HAF, ASTM N 330 (Corax 3)	36,0
6	Enxofre	2,5
	Total	190,7

Observação: Os nomes comerciais indicados entre parênteses designam os produtos³⁾ que devem ser utilizados para a melhor reprodutividade dos resultados dos testes.

5.3.2 Preparação

Para a preparação, recomenda-se o seguinte procedimento⁴⁾.

A mistura é feita num misturador interno com uma quantidade de 3 a 4 kg com refrigeração completa. Num misturador interno com pás engrenadas, a seguinte sequência de mistura apresentou bons resultados:

Tabela 2

Momento da adição min	Componente de mistura nº
0	1
7,5	2 a 4 bem misturados
10	5
15	6
25	produção
Temperatura de produção: cerca de 100°C	

A continuação do processamento é feita numa laminadora a (50 ± 5) °C de temperatura superficial e uma distância entre os cilindros de 4 mm. A um diâmetro de cilindro de 250 mm, a largura de operação é de 400 mm e a rotação dos dois cilindros (12 ± 1) min⁻¹. Entalha-se 6 vezes à direita e 6 vezes à esquerda e vira-se 2 vezes. Após 5 minutos de processamento obtém-se a lâmina.

As peças brutas são chapeadas e fabricadas com um excesso de massa de cerca de 7%. Após colocação no molde elevado à temperatura de vulcanização de (150 ± 2) °C, vulcaniza-se por (25 ± 1) min sob uma pressão de ≥ 35 bar ($\geq 3,5$ Mpa), exercida muito lentamente, aplicando e retirando-a por várias vezes.

As chapas devem ser estocadas no mínimo por 16 horas após a produção antes de serem utilizadas.

As chapas de elastômeros de referência são mantidas em ambiente fresco, seco, e ao abrigo da luz em um

invólucro protetor que absorve o ozônio (por exemplo, de polietileno), sendo observada a DIN 7716.

Observação: Nas condições acima mencionadas, as chapas de elastômero de referência podem ter uma duração de até 10 anos.

5.3.3 Controle de Qualidade

A qualidade das chapas de elastômero de referência é controlada determinando-se a perda de massa de um corpo-de-prova retirado do centro da placa nas condições prescritas, e comparando-se esta perda de massa com o valor médio de, pelo menos 3 corpos-de-prova de uma chapa de referência, obtida por testes sucessivos. A diferença desta perda de massa não deve ultrapassar 20 mg.

Uma chapa de elastômero de referência pode ser utilizada como chapa de referência quando as perdas de massa em 6 pontos diferentes (4 dos corpos-de-prova serão retirados nos cantos e 2 do centro distribuídos pela superfície) se diferenciam no máximo em 20 mg e o valor médio formado a partir destas não se diferenciar em mais de 15 mg do valor médio dos 6 valores individuais de uma chapa de referência já existente.

Observação: É admissível efetuar com o mesmo corpo-de-prova de elastômero de referência até três testes diferentes.

6 Execução

O ensaio é executado a (23 ± 5) °C e não antes de 16 horas após a vulcanização. São realizadas inicialmente no mínimo 3 operações de ensaio, depois disso no máximo 10 operações de ensaio com um ou mais dos elastômeros a serem analisados (série de ensaios) e, a seguir, no mínimo novamente 3 operações de ensaio com o elastômero de referência.

6.1 Operação de ensaio

Antes de cada operação de ensaio, deve ser eliminada do papel esmeril de teste a amoladura da operação de ensaio precedente através de forte escovamento, sopro ou sucção. Caso necessário, por exemplo após provas que borram, o papel pode ser limpo intensivamente por meio de uma operação de ensaio com o elastômero de referência.

O corpo-de-prova deve ser pesado com aproximação de 1 mg. A seguir ele é firmemente fixado no suporte de corpo-de-prova, de modo que ultrapasse $(2,0 \pm 0,2)$ mm da abertura de fixação, o que pode ser controlado, por exemplo, com um calibre. Coloca-se então o carro com o braço móvel em posição de partida e dá-se início ao processo de ensaio automático. Não é necessário um processo inicial para a retificação do corpo-de-prova. Não devem ocorrer vibrações no suporte do corpo-de-prova.

Após haver percorrido um percurso de fricção de 40 m, o corpo-de-prova ergue-se automaticamente do papel esmeril de teste. Após a operação de ensaio, o corpo-de-prova é pesado com aproximação de 1 mg. Corpos-de-prova aquecidos são equiparados à temperatura ambiente. Antes da pesagem, deve-se retirar a rebarba existente no corpo-de-prova.

6.2 Verificação do índice de ataque do papel esmeril de teste

O índice de ataque do papel esmeril de teste deve ser apurado com a ajuda do elastômero de referência antes e após cada série de ensaios em no mínimo 3, em casos de

dúvida 5, operações de ensaio conforme item 6.1.

Para avaliação recorre-se ao valor médio dos índices de ataque antes e após a série de ensaios.

É permitido realizar até 3 operações de ensaio com o mesmo corpo-de-prova de elastômero de referência. Neste caso, deve-se cuidar para que o corpo-de-prova seja colocado na mesma posição no suporte do corpo-de-prova.

Em qualidades com tendência a borrar pode ser necessário determinar o índice de ataque após cada medição individual.

6.3 Série de ensaios

As operações de ensaios são realizadas conforme item 6.1. No caso da perda de massa maior (≥ 400 mg num percurso de fricção de 40 m), o cilindro pode ser parado mais ou menos na metade do percurso de fricção, a parte sobressalente do corpo-de-prova de $(2,0 \pm 0,2)$ mm recolocada na altura original e, prosseguida a operação de ensaio até o final.

Deve-se cuidar para que o corpo-de-prova não seja friccionado a ponto de a espessura ficar abaixo de 5 mm. Em perdas de massas maiores (≥ 600 mg num percurso de fricção de 40 m), pode ser necessário interromper totalmente a operação de ensaio após 20m. Isto deve ser observado no laudo de ensaio. A perda de volume também aqui é relacionada a 40 m de percurso de fricção através da multiplicação por 2.

Devem ser realizados no mínimo 3, em casos de dúvida 10, operações de ensaio. Para avaliação recorre-se o valor médio. No caso de vários elastômeros a serem analisados, as operações de ensaio para o mesmo elastômero sempre são realizadas uma após a outra. Com um corpo-de-prova sempre é realizada apenas uma operação de ensaio.

6.4 Medição da densidade

A densidade é determinada pelo método A conforme DIN 53479.

7. Avaliação

Para cálculo da abrasão, a perda de massa (valor médio de 3 a 10 valores individuais) é convertida para a perda de volume com auxílio da densidade; a perda de volume é corrigida pelo desvio do índice de ataque do papel esmeril de teste em relação ao índice de ataque teórico. Para isso considera-se a seguinte equação:

$$A = \frac{\Delta m \cdot S_0}{d \cdot S}$$

Legenda:

A = abrasão em mm^3

Δm = perda de massa em mg

d = densidade em g/cm^3

S_0 = índice de ataque teórico (200 g)

S = índice de ataque em mg

Observação: Desviando desta descrição, a perda de volume de corpos-de-prova não porosos, ao invés de pesagem da perda de massa e conversão com o auxílio da densidade calculada, também pode ser determinada através da imersão forçada do corpo-de-prova num líquido de sustentação (por exemplo, água) antes e após a operação de ensaio. Nisto o respectivo volume do corpo-de-prova é determinado pela pesagem da

massa do líquido de sustentação deslocada.

8. Laudo de ensaio

Deve-se indicar, mencionando a presente Norma:

- o gênero e a designação do artigo examinado;
- a densidade do elastômero analisado;
- ou o valor médio da abrasão Δ em mm^3 e a zona de confiança para um coeficiente de confiança estatística de 95% ou a média na abrasão Δ em mm^3 , amplitude e o n° de corpo-de-prova⁵⁾;
- as condições que se afastam desta norma, em particular o emprego do meio percurso de fricção;
- data do teste.

9 Precisão do método

A tabela 3 reproduz as repetibilidades τ e comparabilidades R verificadas para 5 níveis de abrasão A, bem como as repetibilidades τ_{rel} e as comparabilidades R_{rel} relativas ao método de ensaio (vide observação):

Tabela 3

Abrasão A mm^3	τ mm^3	R mm^3	τ_{rel} %	R_{rel} %
68	6,5	18,8	9,6	27,6
106	10,8	21,4	10,2	20,2
160	23,2	30,4	14,5	19,0
257	30,2	57,5	11,8	22,4
345	39,8	83,0	11,5	24,1

Dos valores relativos mencionados na tabela 3 para a repetibilidade e a comparabilidade, resultam as seguintes médias aritméticas:

$$\tau_{rel} = 12\%, R_{rel} = 23\%$$

Estes valores relativos destinam-se ao cálculo da repetibilidade τ ou comparabilidade R dependentes do nível de abrasão.

A diferença entre dois valores de abrasão individuais, conforme item 7, que um encarregado isolado obtém em material de ensaio idêntico com o mesmo aparelho num intervá-lo de tempo curto, não ultrapassará a repetibilidade τ em média em mais que uma vez em 20 casos quando o método for empregado normal e corretamente.

Observação: Os dados de precisão foram determinados em ensaios interlaboratoriais internacionais realizados no ano de 1986, nos quais participaram 16 laboratórios e foram analisados cinco níveis de abrasão. A avaliação dos ensaios interlaboratoriais ocorrem sob observação de DIN ISO 5725.

Normas citadas

DIN 7716-Produtos de caucho e borracha; Exigências quanto a armazenamento, limpeza e manutenção.

DIN 53479 - Produtos de materiais sintéticos e elastômeros; Determinação da densidade.

DIN 53519 parte 1 - Ensaio de elastômeros; Determinação da dureza de pressão em esfera de borracha macia, grau internacional de dureza da borracha (IRHD); Ensaio de dureza em provas padronizadas.

DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO, RESISTÊNCIA A TRAÇÃO, ALONGAÇÃO NA RUPTURA E MÓDULOS DE TRAÇÃO NO TESTE DE TRAÇÃO

DIN

53 504

Em relação a compatibilidade com a recomendação R 37-1968 da ISO - veja anexos. Medidas em mm.

1. Finalidade e emprego

Esta norma serve para a determinação da resistência ao rasgamento, resistência à tração, alongação no rasgamento e os valores de tração de corpos-de-prova com formatos específicos fabricados com elastômeros, quando os corpos-de-prova são tracionados com uma velocidade contínua até o rasgamento. No teste de tração é aconselhado, levantar toda a curva do gráfico força x alongação ou pelo menos levantar alguns pontos desta curva, pois somente pelo valor da resistência no rasgamento e alongação no rasgamento não é possível caracterizar suficientemente o comportamento de um elastômero às solicitações de tração.

2. Conceitos

2.1 Resistência à ruptura

A resistência ou tensão ao rasgamento σ_R é o quociente da força aplicada no momento do rasgamento F_R e da seção transversal inicial A_0 do corpo-de-prova ($\sigma_R = \frac{F_R}{A_0}$).

2.2 Resistência à tração

A resistência ou tensão a tração $\sigma_{m\acute{a}x}$ é o quociente da força máxima $F_{m\acute{a}x}$ medida e da seção transversal inicial A_0 do corpo-de-prova ($\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_0}$).

2.3 Alongação na ruptura

A alongação na ruptura ϵ_R é o quociente obtido dividindo a distância do comprimento $L_R - L_0$ (sendo o L_R o comprimento de medição no momento de ruptura e L_0 o comprimento de medição inicial antes do teste) pelo comprimento de medição inicial L_0 do corpo-de-prova ($\epsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0}$). Em testes feitos com anéis, L_0 é

a circunferência interna do anel, em corpos-de-prova retos (bastão) o comprimento é pré-determinado entre dois pontos de marcação.

2.4 Módulos de tração

O valor de tração σ é a força de tração F , a qual existe para uma determinada alongação, relacionada com a seção inicial A_0 . Em corpos-de-prova anelares a alongação é relacionada com a circunferência inicial média do anel L_m . Em caso de corpos-de-prova retos (bastão), a alongação é relacionada com o comprimento inicial de medição L_0 , ou seja, a distância fixada entre dois pontos de marcação.

Nota: a designação módulo para um tal valor de tensão não é correto e portanto deve ser evitado. O conceito "módulo", como por exemplo módulo de elasticidade, é válido somente para materiais, nos quais existe uma proporcionalidade entre tensão e alteração de formato. Isto porém não acontece com elastômeros, mesmo no caso de pequenas mudanças de formato.

Não é portanto possível, indicar "o módulo de elasticidade" para um determinado elastômero.

2.5 Curvas de força x alongação (mudança de comprimento)

A curva de força - alongação é a representação da relação entre força de tração e alteração do comprimento do corpo-de-prova durante o desenrolar do teste de tração até o rasgamento.

3. Corpos-de-prova

3.1 Os formatos dos corpos-de-prova

Como corpos-de-prova servem anéis normalizados e bastões normalizados. Resultados de teste obtidos em corpos-de-prova diferentes dos normalizados, não são comparáveis.

Nota: Os resultados da resistência ao rasgamento e alongação de rasgamento medidos nos bastões normalizados S_2 , sempre são maiores do que aqueles em anéis normalizados R_1 .

3.1.1 Anéis normalizados

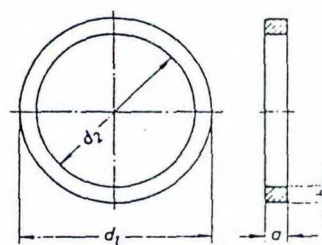


Figura 1 - Medidas dos anéis normalizados

	Anéis Normalizados	
	R ₁	R ₂
Diâmetro externo d_1	+0,05 0	52,6
Diâmetro interno d_2	+0,05 0	44,6
Largura $b = \frac{d_1 - d_2}{2}$	± 0,1	4,0
Espessura	3,7 até 4,3 ou 6,0 até 6,6	44,6
Medidas preferenciais	4 ou 6,3	4 ou 6,3
Comprimento de medição L a) para a alongação de rasgamento circunferência interna $L_0 = \pi \cdot d^2$	140,0	114,9
b) para valores de tensão circunferência média $L_m = \pi \cdot \frac{(d_1 + d_2)}{2}$	152,6	127,5

As medidas d_1 e d_2 se relacionam com as ferramentas de corte. De preferência deve ser usado o anel normalizado R_1 .

CÓPIA

CONTROLADA

Nº

3.1.2 Bastões normalizados

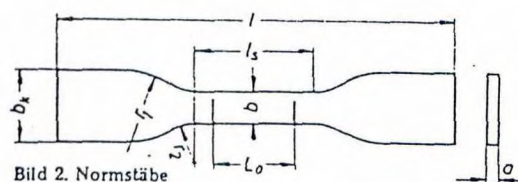


Figura 2 - Medidas do bastão normalizado

		Bastão normalizado			
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Comprimento total, mínimo	l	115	75	30	50
Largura da cabeça	b _k	25	12,5	6	8,5
Comprimento da parte estreita	l _s	33	25	10	15
Largura parte estreita	± 0,05b	6	4	2	4
Raio do arco de concordância interno	μ1	25	12,5	2,2	0
Raio do arco de concordância externo	μ2	14	8	2,2	10
Espessura do bastão normalizado		1,5 até 3	1,5 até 3	0,6 até 1,5	1 até 3
Medida preferencial		2	2	1	2
Comprimento de medição	l _o	25	20	10	10

As medidas relacionam-se às ferramentas de corte. As medidas da cabeça dos bastões normalizados e os raios dos arcos de concordância da parte estreita para as cabeças podem variar em relação aos valores prescritos, a simetria deve ser mantida. Se possível deve ser usada o bastão normalizado S₂.
Nota: Na DIN 54504, edição Maio 1969, contém um bastão S₃, o qual agora nesta edição é apresentado por S_{3A}, pois o mesmo ainda é especificado em muitos contratos de fornecimento. Este bastão não é mencionado na recomendação ISO/R 37-1968.

3.2 Obtenção do corpo-de-prova

No caso de se produzir corpos-de-prova especiais, devemos escolher os obtidos de chapas. A espessura da chapa deve ser igual a espessura do corpo-de-prova. Caso não seja possível cortar corpos-de-prova de peças prontas, então devemos confeccionar placas na espessura indicada das quais devemos cortar os respectivos corpos-de-prova.

Desigualdades (na espessura) devem ser tiradas com lixação. As variações de espessura não devem ser maiores que ± 0,2 mm no anel, e no bastão ± 0,1 mm. Os corpos-de-prova devem ser preparados conforme as indicações da DIN 53502.

3.3 Número de corpos-de-prova

Devemos testar no mínimo 3 corpos-de-prova, em casos de litígio no mínimo 7. No caso de bastões normalizados devemos sempre tirar 3 (respectivamente 7) corpos-de-prova de cada uma das duas direções ortogonais. Quando é possível determinar a direção de fabricação, uma delas deve ser paralela a esta direção e a outra perpendicular.

4. Aparelhos de Teste

4.1 Aparelho de medida da espessura dos corpos-de-prova

Devemos usar um aparelho de medir espessura, com uma precisão de medida de espessura de 1%, no máximo porém com uma precisão de 0,01 mm, sem que os corpos-de-prova sejam deformados. (1).

4.2 A máquina de teste de tração (dinamômetro)

A máquina de teste de tração deve obedecer as recomendações gerais para as máquinas de teste de matéria-prima conforme DIN 51220 e em relação a indicação da força de teste na classe 1 deve obedecer a DIN 51221 folha 1. Para testes que são feitos fora da temperatura ambiente (23°C) os dinamômetros devem possuir uma câmara de temperatura, a qual permite fazer o teste de tração na temperatura exigida.

A temperatura da câmara deve ser medida perto do corpo-de-prova e deve ser mantida constante ± 2°C durante o teste de tração. Mais detalhes veja parágrafo 5.1. A máquina de teste deve permitir uma vez a adaptação de um rolo acionado e um rolo de giro livre para receber o anel normalizado (corpo-de-prova), ou por outro lado de pinças para a fixação dos bastões normalizados. O caminho do rolo acionado deve ser em uma volta completa mais ou menos 50 mm. Os rolos devem se aproximar tanto que os anéis de teste, normalizados possam ser colocados sobre os rolos sem tensão.

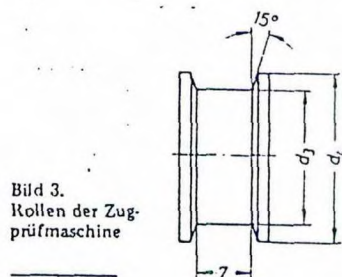


Bild 3.
Rollen der Zug-
prüfmaschine

Figura 3 - Rolos de máquina de tração

Para os diferentes anéis normalizados, os rolos devem ter as seguintes medidas:

Anel Normalizado	d ₃ ± 0,2	d ₁	Distância entre eixos dos rolos no início do teste
R ₁	22,3	26	35,0
R ₂	18,3	22	28,7

A máquina de teste de tração deve estar equipada com um aparelho registrador para determinar o gráfico força x alongação. Caso só sejam levantados alguns pontos do gráfico força x alongação, então a máquina de teste de tração quando em teste de anéis padronizados pode ser equipada com um dispositivo de sinal para facilitar as leituras. Para acompanhar a variação de comprimento (alongação) dos bastões normalizados podemos usar um compasso com pontas não afiadas (pontudas).

5 Execução

5.1 Generalidades

O teste é feito em geral em uma temperatura de (23±2)°C e em casos especiais fora desta temperatura. Os corpos-de-prova devem no mínimo ser aclimatizados anteriormente durante 20 minutos. Os testes não devem ser feitos antes de 16 horas em casos de litígio não antes de 72 horas após a vulcanização.

No caso de teste de anéis normalizados abaixo da temperatura ambiente (23±2)°C, o giro do rolo acionado deve ser desligado. Neste caso para uma melhor

uniformidade das tensões no anel, os rolos metálicos devem ser substituídos por um material de baixo coeficiente de atrito, como por exemplo plástica a base de tetrafluoretileno.

5.2 Medição dos corpos-de-prova

Antes do teste de tração, a espessura do corpo-de-prova deve ser medido no mínimo em três pontos e a média ser usada para o cálculo da seção. Como largura dos corpos-de-provas podemos usar um valor fixo, ou seja a medida de corte da navalha.

A variação do comprimento de medição sobre o bastão normalizado conforme figura 2 é feito com duas marcas na distância L_0 . Aqui devemos observar que a superfície não seja danificada.

5.3 Execução do teste de tração

Na fixação dos bastões normalizados devemos observar que o eixo longitudinal do corpo-de-prova coincida no sentido da tração. A velocidade de deslocamento da pinça ou rolo acionado deve ser 50 mm/minuto para os anéis normalizados R_1 e R_2 como também para o bastão normalizado S_1 , entretanto 200 mm/minuto para os bastões normalizados S_2 , S_3 e S_3A . Determinamos a força e a diferença de comprimento do corpo-de-prova ao rasgar.

Eventualmente devemos registrar o gráfico força x diferença de comprimento. Testes em bastões normalizados, nos quais a ruptura ocorreu fora das marcações de medição, devem ser desprezados.

5.4 Determinação dos valores de tensão

Caso o levantamento completo do gráfico força x alteração de comprimento não seja possível ou necessário, então as forças de tração devem ser medidas em duas das seguintes alongações: 50%, 100%, 200%, 300%, 500%.

No caso de se usar os bastões normalizados, a alongação deverá ser relacionada com o comprimento de medição L_0 . No caso de se usar os anéis normalizados, a alongação deverá ser relacionada com a circunferência média dos anéis. $L_m = \pi \frac{(d_1 + d_2)}{2}$. Desta forma, levando-

se em conta a variação da seção do anel durante o processo de alongação, - deveremos usar os seguintes valores na escala de alongação de ruptura: uma vez que é necessário usar os mesmos valores de alongação como acima indicados.

Anel $R_1 = 56,1\% - 111,6\% - 221,7\% - 331,4\% - 550,1\%$

Anel $R_2 = 57,5\% - 114,1\% - 226,5\% - 338,3\% - 561,1\%$

O cálculo do valor de alongação a ser regulado (lido) é calculado pela seguinte fórmula:

ϵ = alongação desejada em %

ϵ = valor a ser regulado da alongação em % (lido)

L_m = valor inicial da circunferência média do anel normalizado em mm

b = largura do anel normalizado em mm

5.5 Registro do gráfico ou curva da força x mudança de comprimento

No caso de usarmos anéis normalizados podemos levantar a curva com o registrador gráfico do dinamômetro, sendo que a variação de comprimento dos corpos-de-prova são registrados como sendo a variação da distância dos eixos dos rolos. No caso de usarmos bastões normalizados este processo não é indicado.

6 Avaliação

6.1 Tensão no rasgamento

Conforme os valores inicialmente medidos conforme parágrafo 5.2 para a seção inicial de cada corpo-de-prova, a tensão no rasgamento é calculado da seguinte forma:

Para anéis normalizados:

$$\sigma_R = \frac{F_R}{2A_0}$$

Para bastões normalizados:

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_0}$$

Os símbolos significam: 2)

σ_R = Tensão de rasgamento em N/mm^2 ou Mpa

F_R = Força na ruptura em N

A_0 = Seção transversal inicial em mm^2

6.2 Resistência a tração

Para anéis normalizados

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{2A_0}$$

Para bastões normalizados

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_0}$$

Os símbolos significam:

$\sigma_{m\acute{a}x}$ = resistência a tração em N/mm^2 ou Mpa

$F_{m\acute{a}x}$ = Seção transversal inicial em mm^2

6.3 A alongação na ruptura em % é calculada da seguinte forma:

$$\epsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0} \cdot 100$$

Os símbolos significam:

ϵ_R = Alongação de ruptura em %

L_R = Comprimento de medição na ruptura em mm

L_0 = Comprimento de medição inicial em mm

O comprimento de medição (circunferência interna) L_R de um anel normalizado no rasgamento é calculado da seguinte maneira:

$$L_R = 2 D_R + U$$

Os símbolos significam:

D_R = Distância dos eixos dos rolos no rasgamento em mm

U = Circunferência dos rolos em mm

6.4 Os valores de tensão são calculados da seguinte forma:

Para anéis normalizados:

$$\sigma_i = \frac{F_i}{2A_0}$$

Para bastões normalizados:

$$\sigma_i = \frac{F_i}{A_0}$$

Os símbolos significam:

σ_i = valor da tensão em N/mm^2 ou Mpa

F_i = força aplicada na alongação correspondente (veja

parágrafo 5.4)

Ao = seção transversal inicial em mm^2

O símbolo σ_i é para ser escrito com o índice i representando a alongação correspondente, por exemplo 100% de alongação σ_{100} .

6.5 Dos valores individuais devem ser formados a mediana³⁾ e desvio padrão³⁾

Nota: Os valores determinados da resistência ao rasgamento e da alongação de rasgamento podem ser elaborados com a ajuda da distribuição excepcional dupla, enquanto que os valores de tensão podem ser representados com uma distribuição normal. (As regras de cálculo na DIN 53598 estão em preparação).

Os conceitos de "Resistência de ruptura" e "alongação de ruptura" foram, analogamente as outras normas DIN comparáveis redenominadas em resistência de rasgamento respectivamente "alongação de rasgamento". As definições ficam inalteradas.

O anel normalizado Ro não foi mais mencionado, porque ele não teve aceitação na prática. Na ISO/R 37 este também não é previsto. As dimensões do bastão normalizado S3 foram modificados. Elas agora correspondem a de um bastão, cuja admissão foi decidida na ISO/R 37.

Como o antigo bastão normalizado S3 ainda é mencionado em muitas condições de fornecimento, ele permaneceu como bastão S3A. Deve porém tentar, no futuro somente usar bastões normalizados internacionalmente. Para a espessura dos bastões normalizados é mencionando uma espessura mínima, para poder garantir uma possibilidade de comparação dos resultados dependentes de uma variação de volume. A velocidade de deslocamento também agora é prevista para o bastão normalizado S1. A comissão resolveu, não usar esta velocidade nos bastões menores S2 e S3, devido a menores comprimentos de medição podem surgir dificuldades na medição da alongação, logo em desacordo com a ISO/R 37, recomendamos para estes bastões (S2 e S3) usar a velocidade de deslocamento de 200mm/min.

7 Relatório do teste

No relatório deve ser mencionado esta norma e mais o seguinte:

Gênero e marca (nomes) dos produtos testados

Gênero e espessura dos corpos-de-prova

Direção de corte dos corpos-de-prova

Resistência no rasgamento σ_R ou Resistência de tração σ máx em N/mm^2 ou Mpa arredondado a 0,1 N/mm^2 respectivamente 0,1 Mpa.

Alongação no rasgamento σ_R em % arredondado a valores inteiros de 10.

Valor de tensão σ_i em N/mm^2 ou Mpa, arredondado para 0,1 N/mm^2 respectivamente 0,1 Mpa.

Devem ser sempre indicados respectivamente.

Mediana³⁾, desvio padrão³⁾, número dos corpos-de-prova, ou todos os valores individuais.

Condições discordantes desta norma.

Data do teste.

Notas:

A Comissão de trabalho C5.4 "Testes de elastômeros,

propriedades físicas" da comissão de normas técnicas para teste de materiais, reescreveu a presente norma como uma nova edição da DIN 53504 edição Maio 1969. Procurou-se adaptar o conteúdo aos últimos aditivos da recomendação ISO/R 37 - "Determination of Tensile Stress - Strain Properties of Vulcanized Rubbers". As principais mudanças em relação a edição de Maio de 1969 são as seguintes:

Na determinação dos valores de tensão em anéis normalizados, a respectiva alongação é mais relacionada com a circunferência interna (como usada na alongação de ruptura), mas sim com a circunferência média. Isto é sob o ponto de vista físico mais exato, e nos dá valores mais comparáveis com os dos bastões normalizados. Nas normas atualmente em vigor: ISO/R 37 de 1968 e ASTM D412 o processo é este. Para que a pessoas que vai empregar esta norma não necessite calcular os valores pré-fixados de alongação, no parágrafo 5.4 já indicamos os valores de alongação recomendados. As fórmulas indicadas no parágrafo 5.4 deste cálculo foram derivadas das fórmulas indicadas na ASTM D412. Não foi adotado o sistema de determinação de alongação sob força constante, pelo fato deste teste ser muito usado na RFA. No lugar de valores aritméticos é agora exigido a indicação da mediana (median) como também do desvio, respectivamente todos os valores individuais. Uma indicação para a determinação do valor de rasgamento e alongação de rasgamento segundo a distribuição excepcional dupla deverá ser dada na DIN 53598.

Literatura: W. May, Tansaction (1964), vol. 40 April

S. Kosc, Rubber World 131 (1955)

Seite 504 77

Segundo a lei da unidade de medidas de 2 de julho de 1969 a unidade de força usada é N no lugar de kg.

* Será editado, de momento é só projeto.

1) Uma norma para medição de espessura está em elaboração.

2) 1N = 0,102 kg 1Mpa = 1N/mm²

3) Veja DIN 53598 Folha 1.

ENSAIO EM SOLADO DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CONTINUAÇÃO DE RASGAMENTO TESTE DE TIRAS MEDIDAS EM MILÍMETROS

DIN
53 507

1. OBJETIVO E APLICAÇÃO

A resistência à continuação de rasgamento de acordo com esta Norma serve como medida para a sensibilidade de elastômeros em relação à continuação do rasgamento de danos de cortes.

Um outro processo de testes está determinado por DIN 53 515 no qual é usado uma amostra angular, de acordo com Graves, com entalhe.

Os valores apurados nas condições desta Norma para a resistência à continuação do rasgamento somente permitem comparações relativas, e nenhuma conclusão quanto ao comportamento de peças de construção prontas destes materiais em relação a quaisquer outras influências de entalhamento em especial não é aplicável em relação ao comportamento de entalhamento sob solicitações dinâmicas.

A resistência à continuação do rasgamento de um material depende da instalação de calandragem, respectivamente injeção, da velocidade de teste e da temperatura. Pode portanto, ser conveniente também realizar este teste em temperaturas elevadas e baixas.

2. CONCEITO

A resistência à continuação do rasgamento em N/mm é o quociente entre a força máxima determinada sob as condições desta norma e a espessura da amostra.

3. CORPOS-DE-PROVA

3.1 Obtenção do corpo-de-prova:

As amostras, na medida do possível, devem ser obtidas de tal forma que se possa determinar a resistência à continuação do rasgamento em duas direções alternadas uma à outra por 90°.

As direções de acordo com as quais as amostras foram retiradas devem ser identificadas em separada para avaliar eventualmente o efeito de injeção ou de calandragem.

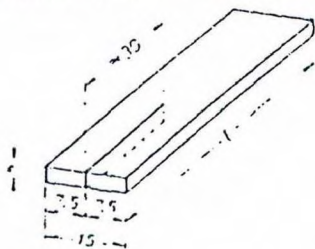


Figura 1 - Teste de tiras

3.2 Formato do corpo-de-prova

A forma e as dimensões dos corpos-de-prova estão representadas na figura 1:

A forma do corpo-de-prova "h" será:

(2,0 ± 0,2) mm (corpo-de-prova A) ou

(6,3 ± 0,3) mm (corpo-de-prova B).

O comprimento do corpo-de-prova é livre, deverá ter, via de regra 100mm.

3.3 Obtenção dos corpos-de-prova

De peças prontas deverão ser cortados os corpos-de-prova e irregularidades deverão ser retiradas mediante lixa.

Ao produzir peças de prova deve-se escolher a forma de chapa.

A espessura das chapas deverá ser igual à espessura dos corpos-de-prova prontos.

No sentido longitudinal as provas receberão um corte de faca de 30mm de comprimento.

A espessura deverá ser medida em pelo menos três lugares em cada corpo-de-prova. Para o cálculo da resistência à continuação do rasgamento deverá ser tomada a medida aritmética das três medições.

3.4 Número de provas

Deverão ser produzidos pelo menos três corpos-de-prova, eventualmente três em cada direção mencionada no item 3.1.

4. APARELHO DE ENSAIO

Deverá ser usada uma máquina de ensaio de tração de acordo com DIN 51 221 folha 3 (Pré-norma) (de preferência com instalação de traçado gráfico).

Ela deve estar equipada com um dispositivo de fixação apropriado.

A máquina deve ter um dispositivo de medição de força de pequeno percurso com pequena inércia.

Caso a prova deva ser realizada em temperaturas elevadas ou baixas, deve-se prever uma câmara de climatização que englobe o corpo-de-prova e o dispositivo de fixação do corpo-de-prova e que permita manter a temperatura prevista no teste com precisão de ± 2K e realizar todo teste nesta temperatura. A temperatura da câmara de climatização deverá ser controlada por um sensor de temperatura na vizinhança do corpo-de-prova.

5. REALIZAÇÃO DO TESTE

O teste em geral é realizado a (23 ± 2) ° C. Não deverá ser iniciado antes de 16 horas (após a vulcanização), e em casos de dúvida não antes que 72 horas após a vulcanização dos corpos-de-prova.

As línguas produzidas pelos cortes nos corpos-de-prova deverão ser presas nas mandíbulas de fixação da máquina de ensaio quando do uso do:

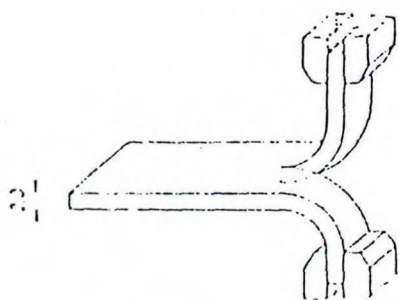


FIGURA 2 - Corpo-de-prova A

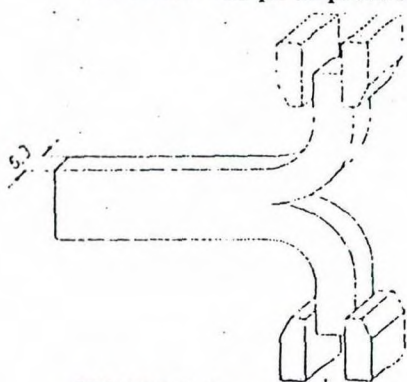


FIGURA 3- Corpo-de-prova B

corpo-de-prova A, de acordo com figura 2
corpo-de-prova B, de acordo com figura 3
e puxadas em direções opostas.

A velocidade de avanço da máquina de ensaio deverá ser de:

quando do uso do corpo-de-prova A 500mm/min.

quando do uso do corpo-de-prova B 200mm/min.

Quando da utilização de uma outra temperatura de teste do que $(23 \pm 2^\circ\text{C})$, o corpo-de-prova deverá ser condicionado após a fixação (no aparelho) e antes da aplicação das forças de tração na Câmara de climatização do aparelho, até que esteja assegurado que o corpo-de-prova todo tenha assumido a temperatura de ensaio (20 a 30 minutos).

A força máxima que é aplicada durante o teste de continuação de resgamento em N (1) será traçada por um mostrador de arrasto ou um traçador de gráficos.

6. AVALIAÇÃO

Devemos obter os valores máximos de no mínimo três testes individuais e relacioná-los a 1mm de espessura.

Devemos determinar a Mediana (2) e a largura de fixação (2) dos valores máximos para cada uma das direções.

7. RELATÓRIO

No relatório deverão ser indicados mediante menção desta norma:

Tipo e nomenclatura do produto examinado.

Tipo do corpo-de-prova.

Resistência à continuação de rasgamento em N/mm arredondado a 1N/mm (1).

Para cada direção de retirada de corpo-de-prova deverá ser indicado (p.ex. direção de calandragem):

mediana (2), e a largura de fixação dos valores máximos, número de corpos-de-prova ou todos os valores individuais.

Caso ocorra, comportamento especial dos corpos-de-prova durante a solicitação de tração e o estado deles após o ensaio, com traçado do rasgamento e formação de quebras.

Temperatura de ensaio.

Condições que desviam da presente norma.

Data do teste.

(1) 1N= 0,102 kp

(2) Veja DIN 53.598 (pré-norma)

ESCLARECIMENTOS

O Comitê de trabalho C 5.4 - "Ensaio de Elastômeros, propriedades físicas", no comitê de normas técnicas para testes de materiais, elaborou a presente norma.

Em relação à edição de 1959 esta edição apresenta uma série de mudanças:

Ao invés daquela uma forma de corpo-de-prova com 6,0mm de espessura agora estão previstos duas formas: o corpo-de-prova A com 2,0mm de espessura, corpo-de-prova B com 6,3mm de espessura.